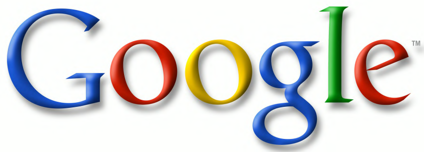


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

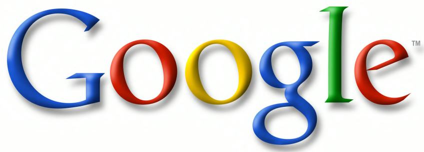
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

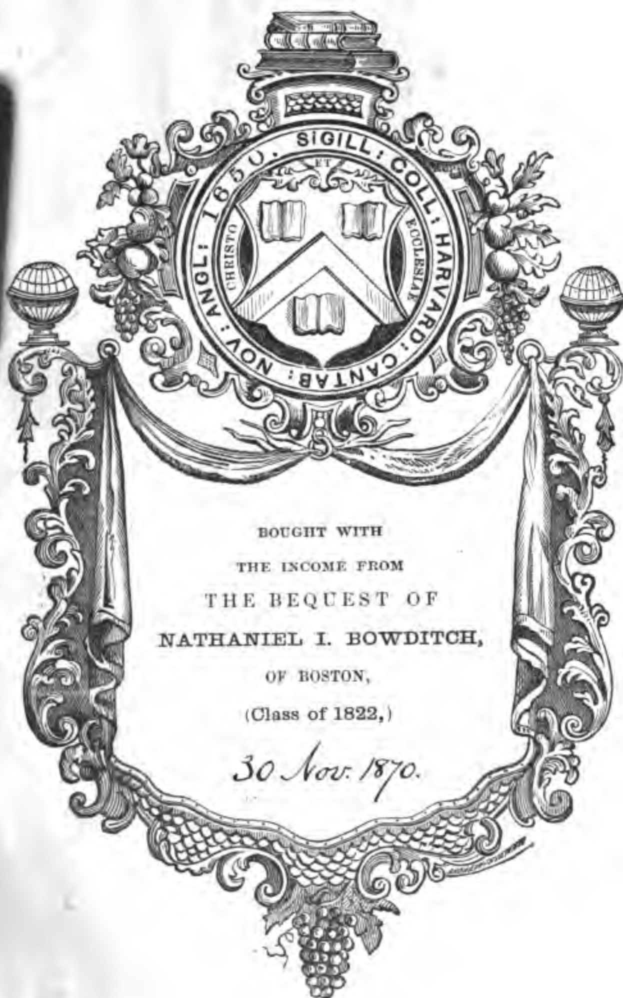
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

49.19



BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
30 Nov. 1870.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie

herausgegeben

von

Heinrich August Ludwig August
Med.-Rath Dr. Wiggers und Dr. A. Husemann,
Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

3. Jahrgang. 1868.

(Der ganzen Reihe achtundzwanzigster Jahrgang).

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1869.

1870, Nov. 30.
Bowditch Fund.

Transferred to H[illegible]d School

Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für“ anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Berichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein H das Atom $=6{,}24$ und ein H̶ das Aequivalent $=12{,}48$ vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf den Sauerstoff $=100{,}000$ bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte consequent zu bleiben.

Literatur

für

Pharmacognosie und Pharmacie.

1868.

1. Pharmacopoea militaris Borussica. Editio quarta. Berolini 1868.
2. Pharmacopoeae Borussicae Supplementum Hamburgense. Hamburgi 1868. Mauke.
3. Pharmacopoea Germaniae. Editio II. Magdeburgi 1868. Bei Creutz.
4. Pharmacopoeae Germaniae. Editionis primae Appendix. Magdeburgi 1868. Bei Creutz.
5. Opel: Vollständiges Wörterbuch zur zweiten Ausgabe der Pharmacopoea Germaniae. Dresden 1868. Bei Heinsius.
6. Formulae magistrales Berolinenses in usum pauperum. Mit einem Anhange: Anleitung für die Armen-Aerzte zur Kosten-Ersparniss beim Verordnen der Arzneien. Berlin 1868.
7. Thomson's Conspectus adopted to the British Pharmacopoeia. Edited by Birkett. London 1868. Longmanns.
8. Royle & Headland: A Manual of Materia medica and Therapeutics, including the preparations of the British Pharmacopoeia and many others medicines. 5. Edit. London 1868. Churchill.
9. Pharmacopoeia of the United States of America. 4th. deceminal Revision.
10. Rawdon Macnamara: Neligan's Medicines, their Uses and Mode of Administration. 7. Edit. Dublin 1868. Fannin et C.
11. Pharmacopoeia of India. Prepared under the Authority of Her Majesty's Secretary of State for India in Council. India office 1868. By E. J. Waring.
12. Gubler: Commentaires thérapeutiques du Codex medicamentarius etc. Paris 1868. Bailliere.
13. Hager: Pharmacopoeae recentiores in Britannia, Gallia, Germania, Helvetia, Russia usitatae, inter se collatae. Breslau 1868. Günther.
14. Dispensatorio farmaceutico accomodato ai bisogni agli usi ad all' economia dell ospedale maggiore di Bergamo. Bergamo 1868.
15. Richter: Arzneitaschenbuch zur Pharmacopoea Germaniae. Dresden 1868. Meinhold.
16. Morton: Manual of Pharmacy for the student of veterinary medicine. 7 Ed. London 1868. Longmanns.
17. Deventer: Homoeopatische Pharmacopoe. Berlin 1868. Academische Buchhandlung.
18. Böhm: die homoeopatischen Thierarzneimittel, deren Bereitung, physiologische Wirkung und klinische Anwendung. Wien 1868. Braumüller.
19. Adam: Veterinärärztliches Taschenbuch für 1869. Würzburg. Bei Stahel.

20. Staas: die Preussischen Apothekergesetze mit sämmtlichen Ergänzungen und Erläuterungen. 2. Aufl. Berlin 1868. Bei Gaertner.
21. Reglement für die pharmaceutische Staatsprüfung in Preussen vom 18. Sept. 1867. Berlin. Bei Hirschwald.
22. Fresenius: das Grammengewicht und seine Anwendung in der ärztlichen Praxis. Frankfurt 1868. Bei J. Alt.
23. Frickhinger: das Apothekerwesen in Baiern seit Einführung der Gewerbefreiheit im Jahr 1868. Nördlingen. Bei Beck.
24. Pappenheim: Handbuch der Sanitäts-Polizei. Berlin 1868. Bei Hirschwald.
25. Pappenheim: die bleiernen Gefässe für das Hausgebrauchs-Wasser. Berlin 1868. Bei Hirschwald.
26. Reichardt: Desinfection und desinficirende Mittel. Im gemeinnützigen Interesse besprochen für Jedermann. Erlangen 1867. Bei Enke.
27. The New Pharmacy Act Sale of Poisons Book, for Registering all Poisons sold in accordance with 31 & 32 Vict. c. 121. London 1868.
28. Gesellius: Russischer Medicinal-Kalender für 1868. St. Petersburg. Bei Henkel.
29. Pharmaceutischer Kalender für Norddeutschland auf das Jahr 1869. Berlin. Bei Springer.
30. Vorwerk: Pharmaceutischer Kalender für Süddeutschland auf das Jahr 1869. Speyer im Selbstverlag.
31. Klinger: Pharmaceutischer Taschenkalender auf das Jahr 1869. Wien. Bei Fromme.
32. Blomstrand: die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der electrochemischen Auffassung aus Berzelius Lehre entwickelt. Heidelberg 1868. Bei Winter.
33. Wittstein: Grundriss der Chemie. Zunächst bearbeitet für technische Lehranstalten und Realgymnasien. 2. Aufl. München. Bei Grubert.
34. Wittstein: Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen auf ihre organischen Bestandtheile. Nördlingen 1868. Bei Beck.
35. Casselmann & Frederking: Lehrbuch der gesammten Pharmacie und ihrer Hülfswissenschaften. Riga 1868 etc. Bei Kymmel.
36. Deschamps: Compendium de Pharmacie pratique; Guide du Pharmacien etabli et de l'élève en cours d'etudes. 1140 pages avec 250 figures. Paris 1868. 20 fr.
37. Weidinger: Waarenlexicon der chemischen Industrie und der Pharmacie. Leipzig 1868.
38. König: Droguerie-, Specerei- und Farbwaaren-Lexicon etc. 6. Aufl. Bearbeitet von Geith. München 1868. Bei Kayser.
39. The Physician and Pharmaceutist. — New-York 1868. Published by Reed, Carnick & Andrus.
40. The Pharmaceutist. — Chicago 1868. Published by the Chicago College of Pharmacy. Edictor: Sargent.
41. The Canadien Pharmaceutical Journal. Vol. I. Toronto 1868.
42. Tijdschrift, Farmaceutisk. 9. Åg. Redigered af Bl. Lindmann. Stockholm 1868. Samson & Wallin.
43. Gunning: Scheikundige Bijdragen ut het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Utrecht 1868.
44. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1. Jahrgang. Berlin 1868. Bei Dümmler.
45. Hensel: die Retorte, Berliner pharmaceutische Zeitung. Berlin 1868. Bei Conrad.
46. Alberti magni ex ordine praedicatorum de Vegetabilibus libri VII. Historiae naturalis pars XVIII. Editionem criticam ab Ernesto Meyero coeptam absolvit C. Jessen. Berolini 1867. Apud Reimer.
47. Cazin: Plantes médicinales indigènes. Paris 1868. Librar. Asselin.
48. Soubeiran & Delondre: Les produits végétaux du Bresil, considerés

au point de Vue de l'alimentation et de la Matière médicale. Paris 1867. Masson et fils.
49. Soubeiran & Delondre: Produits végétaux du Portugal, considérées au point de Vue de l'alimentation et de Matière médicale. Paris 1868. Chez Martinet.
50. Kanny Loll Dey: Drogues indigènes de l'Inde. Paris 1867.
51. Roze: La Menthe poivrée, sa Culture en France, ses Produits etc. Paris 1868. Chez Bailliere.
52. Markham: The Cinchona species of Neu-Granada. Containing the botanical Descriptions of the Species examined by Mutis and Karsten etc.
53. Soubeiran & Delondre: De l'introduction et de l'acclimation des Cinchonas dans les Indes Neerlandaises et dans les Indes Britanniques. Paris 1867. Chez Masson et fils. (Auch in dem „Journal de Pharmacie et de Chimie. 4 Ser. VII, 128–135; 200–208 und 443—447; und VIII, 137—143).
54. Fayk Bey (Della Sudda) Colonel (Pharmacien de 1re Classe de l'Ecole superieure de Pharmacie de Paris, ex — interne des hôpitaux, Directeur de la Pharmacie centrale, civile et militaire de l'Empire Ottoman, Professeur de Pharmacologie à la Faculté imperiale de Médecine de Constantinople, Chimiste du Palais imperial etc.): *Monographie* des Opiums de l'empire ottoman envoyés à l'exposition universelle de Paris. Paris 1867. Imprimerie Poitevin.
55. Desaga: Ueber den Anbau des orientalischen Mohns und Gewinnung des Opiums auf einheimischem Boden. Carlsruhe 1868. Bei Braun.
56. L. O. Wachs: Das Codein. Eine Monographie. Inaugural-Dissertation. Marburg 1868.
57. F. W. Müller: Das Thebain. Eine Monographie. Inaugural-Dissertation. Marburg 1868.
58. Guillermond: Nouvelle Note sur les essais d'Opium. Lyon 1867. (Auch im Journal de Pharmacie et de Chimie. 4 Ser. VI, 99 u. 102).
59. Harz: Beitrag zur Kenntniss des Polyporus officinalis *Fries*. Moskau 1868.
60. Ray: Studien über Pharmacologie und Pharmacodynamik des Oleum Pini aetherum. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1868.
61. Lebaigne: des Compte-Gouttes et de Conditions d'ecoulement des liquides par Gouttes. Paris 1868. Chez Renau & Maulde. (Auch im „Journal de Pharmacie et de Chimie." 4 Ser. VII, 81—93, 217 und 246—251).
62. Zettnow: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendüng von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer Spectraltafel in Farbendruck. Berlin 1867. Bei Springer.
63. Rump: Ueber die Prüfung des Chloroforms auf fremde Beimischungen, über dessen Verhalten zum Lichte und Vorschläge zur stets sicheren medicinischen Anwendung desselben. Hannover 1868. Bei Schmorl & Salfeld.
64. Maier: die ätherischen Oele. Ihre Gewinnung, chemische und physikalische Eigenschaften etc. Neue Ausgabe. (Vrgl. Jahresbericht für 1862 S. 3 sub 63).
65. Chateau: Nouveau manuel complet théorique et pratique de la Fabrication et de l'emploi des couleurs d'Aniline, de l'acide phenique, de Naphtalin et de homologues de ces substances etc. Paris 1867. Chez Roret.
66. List: Ueber das Nitroglycerin, seine Eigenschaften und seine Anwendung. Berlin 1867.
67. Mayer: Untersuchungen über die alkoholische Gährung und den Stoffwechsel der Hefenpflanze mit Berücksichtigung des neuesten Liebig'schen Einwurfs gegen die Pasteur'schen Anschauungen. Heidelberg 1868. Bei Winter.

68. Cech: Studien über die quantitativen Bestimmungsmethoden der Gerbsäure (Preisaufgabe). Heidelberg 1868.
69. Russ: Nahrungs- und Genussmittel. Breslau 1868. Bei Trewendt.
70. Russ: Waarenkunde für die Frauenwelt. Breslau 1868. Bei Trewendt.
71. Medicinal-Kalender für den Preussischen Staat auf das Jahr 1869. Berlin. Bei Hirschwald.

Zu einer eingehenderen Besprechung habe ich nicht allein das im vorigen Jahresberichte S. 1 sub 15 angekündigte Werk von Duflos, sondern auch von den hier registrirten Schriften die sub 5, 33, 34, 55, 56, 57, 59, 60 und 63 gütigst mitgetheilt erhalten, und lasse ich daher hier dieselbe in der planmässigen Allgemeinheit und Kürze zunächst folgen.

1. Das Werk von Duflos nimmt in der pharmaceutischen Literatur offenbar einen so ausgezeichneten Platz ein, dass es meiner Ansicht nach in keiner Apotheke fehlen sollte. Um den Inhalt und die Bedeutung des Buchs für Diejenigen, welche das sonst sehr weit verbreitete Werk noch nicht kennen, kurz zu demonstriren, lege ich hier zunächst den alles in sich begreifenden Titel desselben vor: *Chemisches Apothekerbuch*. Theorie und Praxis der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch-technischen und analytisch-chemischen Arbeiten. Fünfte Bearbeitung. Nebst Hülfstabellen für die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien und vergleichender Uebersicht der Nomenklatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopoeen von Preussen, Schweiz, England, Frankreich, Russland, Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein. Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen und einem Spectralbilde von Bunsen und Kirchhoff.

Zwischen der vorhergehenden vierten und dieser neuen Bearbeitung liegt ein Zeitraum von 10 Jahren, und hat der Verfasser die riesige Arbeit, alle während desselben in den pharmaceutischen Wissenschaften gemachten Fortschritte dem neuen Buche zu gewähren, eben so zweckmässig als erschöpfend durchgeführt. Dadurch ist das Buch doch nur um etwa 4 Bogen stärker und ungeachtet der viel zahlreicheren Holzschnitte um wenig mehr als 1 Thaler theurer geworden, erreicht durch einen compresseren Druck, durch Beschränkung der Prüfungen der chemischen Präparate und durch Weglassung eines ganzen Abschnitts, welcher früher der Prüfung chemischer Gifte gewidmet war, wodurch die beiden selbstständigen Werke von Duflos hervorgerufen worden sind, welche ich im Jahresberichte für 1866 S. 2 sub Nr. 18 und für 1867 S. 1 sub Nr. 16 angezeigt habe, und in Folge dessen man der Vollständigkeit wegen diese beiden nun ausführlicher bearbeiteten Werke dem chemischen Apothekerbuche anzureihen hat.

Das Werk beginnt im *ersten* mit „chemische Grundbegriffe" überschriebenen Abschnitt mit einer Reihe von Abhandlungen über solche allgemeine physikalische und chemische Verhältnisse, deren genaue Kunde für eine rationelle Ausübung der chemisch-pharmaceutischen Praxis durchaus erforderlich ist, so namentlich über atmosphärische Luft, Sauerstoff, Wasser, Aggregatzustand, Maasse, Gewichte, Wagen, specifisches Gewicht, Atomgewichte, Krystallisation und Krystalle, Destillation, Allotropie, Isomerie, Gährung etc. etc., und zwar in einer dem Verf. ganz eigenthümlichen Folge und Darstellung. In dem *zweiten* Abschnitt folgen alle Grundstoffe mit Anreihung der Verbindungen derselben, in so weit sie medicinische Anwendung finden, und sind dabei dem Kohlenstoff auch alle officinellen organischen stickstofffreien (Säuren, Alkohole, Fette, ätherische Oele etc.) Körper, die stickstoffhaltigen (organische Basen) dagegen dem Stickstoff unterstellt worden. Im *dritten* Theile wird die chemische Analyse abgehandelt. Der *vierte* Abschnitt umfasst eine Reihe von 26 sehr wichtigen Tabellen über die verschiedenen Gewichte, Thermometer, Gehalte der Flüssigkeiten an Säuren, Basen, Salzen und

Alkohol etc. etc. Der *fünfte* Abschnitt stellt die ungleichen Namen der chemischen Präparate in verschiedenen Pharmacopoeen vergleichend neben einander, und der *sechste* Abschnitt betrifft ein vollständiges Register, getheilt in deutsche und in lateinische Namen. Eine Bearbeitung der Arzneiformen (Extracte, Pflaster, Tincturen etc.) weist das Buch nicht auf und hat offenbar nicht im Plane des Verf. gelegen.

Dieser Inhalt entspricht somit völlig dem Titel des Buchs und wird in den erwähnten Abschnitten nicht leicht ein Gegenstand vermisst werden, über den man für die chemisch-pharmaceutische Praxis eine Belehrung und Unterweisung suchen könnte. Die Anordnung der einzelnen Gegenstände ist dem Verf. eben so eigenthümlich und gewiss höchst zweckmässig wie die Bearbeitung derselben als völlig befriedigend und erschöpfend angesehen werden kann. Der Text ist keine blosse gelungene Compilation, sondern an sehr zahlreichen Orten stösst man auf eine Einschiebung von Resultaten, welche der Verf. in seinem bekanntlich sehr thätigen Leben selbst ermittelt und zum Theil anderswo nicht mitgetheilt hat, wie z. B. beim Glycerin, worüber ich weiter unter speciell referiren werde. Der Styl ist bündig, meist didactisch, auch für Anfänger klar und anziehend. Druck und Papier sind so ausgezeichnet, wie man selten bei solchen Werken sieht, und sowohl dem Inhalt als auch noch einem besonderen Zweck des Buchs sehr würdig entsprechend, indem der verdienstvolle Verfasser damit als Vermächtniss von seinen zahlreichen Schülern Abschied nimmt, da ihn körperliche Leiden zwingen, sich von seiner nunmehro 25jährigen academischen Lehrer-Thätigkeit zurückzuziehen.

2. Das Werk von Opel (Nr. 5) ist für practische Apotheker eine gewiss sehr willkommene Erscheinung. Zwar sollte jeder derselben so viel Latein verstehen, um lateinisch geschriebene Pharmacopoeen ohne Weiteres lesen und verstehen zu können, und in Folge dessen noch von der Schule her im Besitz eines Lexicons seyn. Allein es werden in den neueren Pharmacopoeen nicht selten Worte und Redensarten gebraucht, deren Bedeutung und Sinn selbst mit Hülfe eines wissenschaftlichen Lexicons zweifelhaft bleiben könnte. Als gewesener Apotheker war der Verfasser dieses neuen Werks besonders fähig, diesem Bedürfniss abzuhelfen, obschon mehrere Werke der Art vorliegen. Er hat daher sämmtliche Worte der Pharmacopoea germaniae alphabetisch geordnet und davon nur die Bedeutung nicht allein der einzelnen Worte, sondern auch der sie einschliessenden und leicht Zweifel übrig lassenden Redensarten in deutscher Sprache hinzugefügt, welche sie gerade in jener Pharmacopoe haben sollen. Wiewohl speciell für diese Pharmacopoe bearbeitet, so ist es natürlich auch für jede andere Pharmacopoe gleich brauchbar.

3. Das erste Werk von Wittstein (Nr. 33) erfüllt meiner Ansicht nach seinen beabsichtigten Zweck vollkommen, wofür auch schon die jetzt davon nöthig gewordene, den neueren Entdeckungen völlige Rechnung tragende zweite Bearbeitung spricht. Es gewährt sowohl den Lehrern als auch Schülern technischer Anstalten und Realgymnasien alles, worauf es zur Einführung der letzteren in das denselben noch völlig unbekannte Gebiet der Chemie hauptsächlich ankommt, und zwar in einer Reihenfolge und eben so bündigen und einfachen als klaren Rede, dass diese Anfänger auch der Lehren sich bemächtigen und eben dadurch zu einem eifrigen und erfolgreichen Studium der Chemie angeregt werden können. Dieselbe Bedeutung hat das Buch natürlich auch für antretende Lehrlinge in Apotheken. Das Werk ist frei von allen sogenannten wissenschaftlichen Speculationen der gegenwärtigen Zeit, und kann Ref. sich nur völlig damit einverstanden erklären, denn wer ein gründlicher Chemiker werden will, muss sich erst mit allen feststehenden chemischen Thatsachen bekannt machen, ehe er sich auf das Gebiet der Fortbildung dieser Wissenschaft begeben und darin erfolgreich mitwirken kann.

4. Das zweite Werk von Wittstein (Nr. 34) ist eine in ihrer Art ganz neue und zwar eben so werthvolle als angenehme Erscheinung. Es zerfällt in 2 Hauptabtheilungen und jede derselben in 3 Abschnitte, von denen gerade nur der letzte dem eigentlichen, auf dem Titel des Buchs ausgedrück-

ten Zweck gewidmet ist, während alle übrigen 5 Abschnitte als Vorbereitungen dazu angesehen werden können.

Der *erste* Abschnitt in der ersten Abtheilung führt die bis jetzt in Pflanzen gefundenen näheren Bestandtheile auf 240 Seiten in alphabetischer Ordnung vor, um dieselben kurz und bündig in Rücksicht auf Vorkommen, Darstellung, Zusammensetzung, Eigenschaften und quantitativen Bestimmung abzuhandeln. Diese Uebersicht kann als eine, wenn auch nicht völlig erschöpfende, so doch sehr vollständige angesehen werden. Der *zweite* Abschnitt gewährt eine alphabetische Uebersicht der Pflanzen, welche die im ersten Abschnitt aufgeführten *wesentlichen* Bestandtheile liefern, in Betreff welcher letzteren jedoch keine so erschöpfende Vollständigkeit erreicht worden ist, vielleicht um dadurch nicht zu weitläufig zu werden. Bei den hier aufgestellten Pflanzen sind auch die Familien angeführt worden, zu welchen sie gehören, und die Theile derselben bezeichnet, welche davon analysirt worden sind. In dem *dritten* Abschnitt sind die Pflanzenfamilien alphabetisch aufgestellt worden, zu welchen die bereits untersuchten und dabei benannten Pflanzen gehören.

Dadurch kann sich Jeder, der eine Pflanzenanalyse zu unternehmen beabsichtigt, auf dem kürzesten und bequemsten Wege davon Kunde verschaffen, welche Pflanzen bereits untersucht und bis zu welchem Grade deren Untersuchungen erschöpft worden sind, in welcher Beziehung es den Werth des Buchs gewiss sehr erhöht haben würde, wenn auch die Orte der früheren Untersuchungen citirt worden wären, weil deren Aufsuchen bekanntlich viele Schwierigkeiten darbietet, und man doch genauere Kenntniss von den Arbeiten seiner Vorgänger nehmen muss, wenn man einen bereits untersuchten Gegenstand weiter verfolgen will. Schon die Errichtung der drei erwähnten Uebersichten hat ohnstreitig viele Zeit und Mühe gekostet, bei der Hinzufügung der Citate wird dies noch viel mehr der Fall seyn, so dass man sie kaum Einem für Alle zumuthen mag.

In der zweiten Abtheilung handelt der *erste* Abschnitt die zur Ausführung von Pflanzenanalysen erforderlichen Apparate und der *zweite* Abschnitt die dabei nöthigen Reagentien ab, während der *dritte* Abschnitt in derselben nun zum Beschluss des Buchs den Hauptzweck desselben erfüllt und einen allgemeinen systematischen Gang zur Ausführung von Pflanzenanalysen vorlegt.

Eine allgemeine Unterweisung zu Pflanzenanalysen hält Ref. für eine der schwierigsten Aufgaben, die man einem Chemiker stellen kann, weil hier kein solcher systematischer Gang und Plan aufgestellt werden kann, wie bei unorganischen Gegenständen, in so fern hier für die verschiedenen Pflanzen und Theile derselben eben so zahlreiche als heterogene Behandlungsweisen erforderlich werden, im Verfolge welcher für noch unbekannte Stoffe unaufhörlich neue Wege aufgesucht werden müssen, die sich a priori nicht voraussagen lassen. Alles, was zu solchen Unterweisungen möglich ist, kann daher nur in allgemeinen, von den bei bisher ausgeführten Analysen gemachten Erfahrungen abstrahirten Regeln bestehen, und was Wittstein in dieser Beziehung geleistet hat, kann Jedem, der solche Analysen unternehmen will, nur höchst willkommen seyn und ihm treffliche Dienste leisten. — Druck und Papier des Buchs lassen Nichts zu wünschen übrig.

5. Die beiden sub 56 und 57 aufgeführten Inaugural-Dissertationen von **Wachs** und **Müller** betreffen zwei sehr werthvolle und sehr rühmlich bearbeitete Monographien über Codein und Thebain, deren erster Theil alle bekannten chemischen Verhältnisse dieser beiden Opiumbasen historisch und mit ihren Quellen aufstellt, daher nichts Neues darüber darbieten, und deren zweiter Theil die Wirkungen derselben auf den lebenden Organismus abhandelt, daher der eigentlichen Pharmacologie anheimfällt.

6. Die vier sub 55, 59, 60 und 63 erwähnten Broschüren von **Desaga**, **Harz**, **Ray** und **Rump** sind so werthvolle Arbeiten, dass ich darüber an den sie betreffenden Orten in dem hier jetzt beginnenden Jahresbericht ganz speciell berichten werde.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

Keimungs-Process der Pflanzen. Zur Aufklärung dieses in chemischer Beziehung noch immer sehr geheimnissvoll und dunkel gebliebenen Processes hat Hosaeus (Archiv der Pharm. CLXXXV, 42—61) insofern einen wichtigen Beitrag geliefert, dass er durch eine Reihe geeigneter Versuche unzweifelhaft nachweist, dass beim Keimen der Gerste, des Roggens und des Weizens eine Erzeugung von Ammoniak stattfindet, und wiewohl dieser Gegenstand eigentlich nicht hierher gehört, so glaube ich doch die Resultate, wie sie aus den geeigneten und speciell erörterten Versuchen hervorgezogen sind, vorlegen zu müssen, weil sie zur Erklärung der Differenz in den Bestandtheilen des officinellen Malzes und der für die Fabrikation desselben verwandten Früchte von Cerealien offenbar eine wichtige Bedeutung haben. Hosaeus formulirt seine Resultate wie folgt:

a. Beim Keimen der Gerste, des Roggens und Weizens zeigt sich unter den gasförmig dabei weggehenden Substanzen eine wahrnehmbare Menge von Ammoniak.

b. Beim Trocknen der gekeimten Früchte verflüchtigt sich ebenfalls Ammoniak, von dem es jedoch noch zweifelhaft bleibt, ob nicht ein Theil davon erst durch die Wärme beim Trocknen gebildet werde.

c. Die gekeimten Früchte enthalten eine grössere Menge von Ammoniak, wie vor dem Keimen.

Hosaeus glaubt sicher annehmen zu müssen, dass das beim Keimen der Früchte entstehende Ammoniak auf Kosten der Proteinstoffe in denselben erzeugt werde, und dass sich dadurch die durch seine Versuche erwiesene Thatsache erkläre, zufolge welcher die gekeimten Früchte weniger Stickstoff enthalten, wie dieselben vor dem Keimen. Die dabei ausser dem Ammoniak aus den Proteinstoffen hervorgehenden Producte hat Hosaeus nicht weiter verfolgt, aber er deutet darauf hin, dass die durch den Sauerstoff (bekanntlich besteht der erste Act des Keimens in einer Absorption

von Sauerstoff) veränderten Proteinstoffe die Fähigkeit erhielten, auf die übrigen Bestandtheile der Früchte kräftig einzuwirken und die Stoffumwandlungen in denselben zu bedingen (als den dazu fähigen Körper nehmen wir bekanntlich das *Diastas* an, ohne ihn chemisch genügend zu kennen, aber schon lange folgerten wir, dass er aus den Proteinstoffen durch den absorbirten Sauerstoff unter Einwirkung von Kohlensäure erzeugt werde, welcher Kohlensäure wir nun also auch das Ammoniak zuzulegen haben würden).

Die Ursache der Entstehung des Ammoniaks aus den Proteinstoffen lässt Hosaeus unerklärt, und er glaubt nur, dass sich Alkalien dabei nicht betheiligten (dass aber Kalilauge mit Albumin eine Bildung von Ammoniak bewirken kann, werde ich weiter unten beim „*Gallus domesticus*“ anzuführen Gelegenheit haben. Bei dem Keimen dürfte diese Beobachtung aber wohl kaum in Betracht kommen. Sollte das Ammoniak nicht als Nebenproduct ausgeschieden werden, wenn der absorbirte Sauerstoff auf die Proteinstoffe oxydirend wirkt?)

2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

Diastas. Bekanntlich führt diesen Namen der stickstoffhaltige Körper im Malz, welcher die Stärke in Dextrin und schliesslich in Traubenzucker zu verwandeln fähig ist, ohne denselben in völlig isolirten Zustande genügend kennen gelernt zu haben. Man hat ihn zwar aus einer Malzinfusion mit Alkohol niederzuschlagen gesucht, aber gefunden, dass die Ausscheidung nur etwa 3 Procent vom Malz beträgt und ein noch gemengter Körper ist, indem, wenn man die Malzinfusion mit dem Alkohol in 3 Fractionen nach einander ausfällte, die erste und dritte (zusammen etwa 2 Proc. vom Malz) eine Wirkung auf Stärke nur sehr wenig ausübten, und nur die mittlere (etwa 1 Proc. von Malz) sich sehr wirksam darauf zeigte. Möglich wäre es nun wohl, dass die erste und dritte Fällportion von anderen Stoffen im Malz herrührt, beide können aber auch Verwandlungsproducte von Diastas seyn, zumal die letzte Fällung 1,6 Proc. von Malz beträgt, allein diese Verhältnisse sind nicht weiter verfolgt und aufgeklärt worden. In Folge davon war man bisher gezwungen, immer eine Malzinfusion anzuwenden, wenn man die Stärke sicher und kräftig in Dextrin und Zucker verwandelt erhalten wollte, weil das durch Alkohol daraus gefällte und dann getrocknete sogenannte unreine Diastas ebenso kostbar als wenig wirksam war. Nun aber hat Dubrunfaut (Polytechnisches Centralblatt 1868 S. 759—767) gezeigt, dass wenn man eine Malzinfusion mit Gerbsäure (z. B. einem Auszug von Galläpfeln oder Sumach) versetzt, der gesammte Gehalt an den wirksamen Bestandtheil mit Gerbsäure verbunden niederfällt, die Verbindung dann ausgewaschen, getrocknet und aufbewahrt werden kann, um stets ein kräftiges Material in Händen zu haben, welches zwar nicht ganz so kräftig auf Stärke wirkt wie eine Malzinfusion, aber

wegen seiner bequemen Anwendung doch als eine angenehme Entdeckung begrüsst werden muss. Ob nun der in diesem Präparate mit Gerbsäure verbundene stickstoffhaltige Körper (wie wohl unläugbar) der unter dem Namen Diastas verstandene Proteinstoff ist, hat Dubrunfaut nicht weiter studirt, denselben aber, da man mit „Diastas“ noch immer eine gemengte Substanz verstehe,

Maltin genannt. Jenes Präparat nennt er daher *gerbsaures Maltin*. Das Malz liefert davon 1,0 bis 1,1 Procent, und da das Präparat etwa 1/5 seines Gewichts Gerbsäure enthält, so kommen von dem reinen Maltin etwa 0,8 Procent in dem Malz vor. Das gerbsaure Maltin soll 9 bis 10 Proc. Stickstoff enthalten, nach Abzug der Gerbsäure würde daher das reine Maltin einen Gehalt von etwa 12,5 Proc. Stickstoff besitzen.

Mit 1 Theil Maltin kann man nach Dubrunfaut 200000 Theile Stärke verflüssigen und 100000 Theile Stärke leicht und völlig bis zum Traubenzucker verwandeln. Es handelt sich dabei aber um die Art der Behandlung, welche auch beim Verwenden von Malz dieselbe Bedeutung hat, und durch welche Dubrunfaut nun die Angaben aufklärt, zufolge welcher man mit Malz oder Diastas die Stärke nur bis zum Dextrinzucker, aber nicht völlig bis zum Traubenzucker verwandeln könne (Jahresb. für 1859 S. 136). Das ganze Geheimniss besteht nämlich in der Anwendung einer richtigen Temperatur von Anfang an bis zur vollendeten Verwandlung, und ist diese richtige Temperatur +50°, nicht wie bisher empfohlen wurde +70°.

Mit 1 Theil Malz vermag man 100 Theile Stärke bei +50° eben so vollständig in Traubenzucker verwandeln, wie mit 20 bis 25 Theilen Malz bei +70°.

Mit 1 Theil Malz kann man 100 Theile Stärke bei +70° in 9 Minuten verflüchtigen, aber bei derselben Temperatur nicht bis zum Traubenzucker verwandeln. Dagegen erfolgt die Verflüssigung von 100 Theilen Stärke durch ein 1 Theil Malz bei +50° erst nach 25 Minuten, aber hierauf bei +50° auch völlige Verwandlung in Traubenzucker.

Die Wirkung des Malzes auf die Stärke kann bei +70° bis auf Null herabsinken, in dem Maasse, wie man weniger Malz anwendet.

Es ist endlich klar dass, wenn man aus der Malzinfusion das Maltin mit Gerbsäure für die Anwendung desselben zur Erzeugung von Traubenzucker ausscheidet, die übrigen Bestandtheile des Malzes noch anderweitig verwerthet werden können, während sie sonst verloren gehen würden (auch scheint man damit sogleich einen reineren Zucker gewinnen zu können, wie mit der Malzinfusion.)

Proteinstoffe. Ritthausen (Journal für pract. Chem. CIII, 65—86, 193—216 und 273—277) hat seine Forschungen über die Proteinstoffe in Pflanzen (Jahresb. für 1864 S. 10) fortgesetzt und in der citirten 48 Seiten umfassenden Abhandlung die Resultate mitgetheilt, die er bei einer speciellen Verfolgung des Körpers in

den Samen sehr zahlreicher und ganz verschiedenen Familien angehöriger Gewächse erhalten hat, welcher aus einem gehörig vorbereiteten Auszug mit Wasser durch Essigsäure gefällt wird, und der bisher *bald* in allen Gewächsen als gleich beschaffen angesehen und

Casein oder *Paracasein* oder *Glutencasein* genannt, bald in gewissen Pflanzen als davon verschieden betrachtet und

Legumin genannt wurde. Das Endresultat dieser grossartigen Erforschung besteht nun darin, dass ein solcher Körper, wiewohl er ihn noch in der speciellen Arbeit über Waizen und Roggen, über welche ich unten bei den Gramineen referiren werde, als in allen Gewächsen für identisch betrachten zu müssen glaubte, doch nur in gewissen Pflanzen (Waizen, Roggen) das wahre *Glutencasein* repräsentirt, dass er aber bei andern Pflanzen (in den Samen der Mandel und der Leguminosen) gewisse Verschiedenheiten darbietet, dass man ihn davon trennen muss und wie bisher *Legumin* nennen kann. Die Verschiedenheiten bestehen nämlich darin, dass das Glutencasein 1) beim Kochen mit Schwefelsäure eine Glutaminsäure etc. hervorbringt, 2) sich leichter in Essigsäure auflöst, 3) viel mehr Schwefel enthält, und 4) mit Kali-haltigem Wasser stets eine braungelbe Lösung liefert.

Inzwischen zeigen sich diese beiden Proteinkörper im Allgemeinen einander so ähnlich oder verwandt, dass Ritthausen für beide Körper den Namen

Pflanzencasein als Gattungsnamen aufstellt und Glutencasein und Legumin als Arten davon betrachtet. — Das Specielle darüber muss ich hier übergehen.

Stärke. Ueber die für die Pflanzenphysiologie so wichtige anatomisch-chemische Structur der Stärkekörner hat Jessen (Journ. für pract. Chem. CV, 65) eine sehr interessante Abhandlung herausgegeben. Nachdem er es nämlich nicht begreiflich findet, wie Chemiker meistens die Stärkekörner noch immer als einen chemisch einfachen Körper behandeln und ihnen darin auch manche Pflanzenphysiologen (Nägeli, Hofmeister etc.) folgen, sucht er aus allen neueren Forschungen von Guerin-Varry, Delffs, Maschke, Reinsch, Schultze, Dragendorff, Flückiger und von ihm selbst (über deren Arbeiten auch immer in den vorhergehenden Jahresberichten namentlich für 1859, 1860, 1861, 1864, referirt worden ist) in kurzen und klaren Sätzen das vorzustellen, was über die organische und chemische Natur der Stärkekörner als festgestellt angesehen werden kann und was darüber zu ermitteln noch übrig geblieben erscheint.

Abgesehen von den in der Menge immer nur geringfügigen, unwesentlichen, den Stärkekörnern eigentlich nicht angehörigen und wechselnden Körpern, wie Wachs, Fett, Chlorophyll und Dextrin, bestehen die Stärkekörner aus 3 verschiedenen Stoffen, nämlich:

Zellhäuten oder Hüllen.
Amylogen oder Amidin.
Amylin.

Die *Zellenhäute* betreffen im Gewicht nur wenige Procente von den Stärkekörnern, nach Payen & Persoz nur 0,4 bis 0,8, aber nach Guerin-Varry und Schultze bei verschiedenen Gewächsen 2,3 bis 5,7 Procent. Dem Anschein nach werden diese Zellhäute durch anhaltendes Kochen mit Wasser mehr oder weniger aufgelöst. Die Zellhäute verhalten sich wie Cellulose, sie scheinen zwar in Jodlösung sich oft blau zu färben, aber dieses findet nicht mehr statt, wenn man die beiden anderen Bestandtheile durch Kochen mit vielem Wasser oder durch chemische Verwandlung entfernt hat, der Rückstand (Zellhäute) zeigt dann erst die blaue Färbung mit Jod, wenn Schwefelsäure oder Chlorzink darauf eingewirkt haben.

Diese Zellhaut bildet bei jedem Stärkekorn eine Reihe von sehr dünnwandigen Hüllen, welche alle Schichten in dem Korn, also auch die äusserste derselben ringsum völlig geschlossen umkleiden, und welche daher von aussen nach innen abnehmend kleiner sind.

Die Hauptgewichtsmasse der Stärkekörner betragen daher stets das Amylin und das Amylogen. Nach Guerin-Varry sollte das Amylin nur 38,38 und dagegen das Amylogen 58,68 Procent ausmachen, aber die Quantität des letzteren ist gewiss immer nur eine weit geringere (Jahresber. für 1861, S. 4).

Das *Amylogen* kann in der Art, wie in den citirten Jahresberichten mitgetheilt worden ist, nach dem Zerreiben der Stärkekörner mit kaltem Wasser ausgezogen und aus diesem wiederum isolirt dargestellt werden. Dasselbe scheint besonders in den allerinnersten oder jüngsten Cellulose-Hüllen vorzukommen, weil man an trockenen Stärkekörnchen gerade im Innern eine mit Luft sich füllende Lücke und radical verlaufende Risse in Folge des Trocknens auftreten, die äusseren Schichten dagegen sich wenig verändern sieht.

Das *Amylin* oder die eigentliche, in kaltem Wasser unlösliche Stärkesubstanz ist dagegen nur mit dem Amylogen gemengt in der Lösung bekannt, welche beim Behandeln der Stärkekörner mit heissem Wasser erhalten wird. Aus einer heissen concentrirten Lösung fällt sie in Gestalt von überaus kleinen, nur mikroscopisch wahrnehmbaren Körnchen nieder. Dieselben Körnchen entstehen auch beim Abdampfen sehr verdünnter Lösungen an deren Oberfläche, wobei sie aber zu dünnen festen Häuten verkleben, und dann beim Austrocknen an der Luft, wobei die obersten Schichten ebenfalls sehr fest und dicht werden, das Austrocknen der unteren Schichten verhindern. Diese Niederschläge sind nicht in kaltem und im heissem Wasser schwer löslich.

Das Amylogen bildet ebenfalls beim Verdunsten ähnliche Körnchen, welche sich in heissem Wasser auch nur schwer auflösen, die sich aber nicht als Häute an der Oberfläche, sondern nur an den Wandungen und auf dem Boden als hautartige dünne Ueberzüge ansetzen.

Diese Körnchenbildung findet innerhalb der Hüllen statt, wenn die angewandte Temperatur den zur Auflösung erforderlichen Hitzgrad nicht übersteigt, denn im anderen Falle werden die Hüllen der Stärkekörner durch die bei der Auflösung aufgenommene Wassermenge zersprengt und das Amylin vertheilt sich mit dem Amylogen im heissen Wasser. Ist die Wassermenge eine geringe, so findet auch hier beim Abkühlen die Körnchenbildung statt. Die Körnchen reissen dann die zerrissenen Hüllen mit herab, schliessen sie ein und bilden so ein klebrig-schlüpfriges Gemenge, welches unter dem Namen

Kleister bekannt ist, der also weder einen einfachen Stoff noch eine chemische Verbindung betrifft, sondern nur ein mechanisches Gemenge, welches alle Bestandtheile der Stärkekörner einschliesst. Die Hüllen werden durch das sich auflösende Amylin bedeutend aufgetrieben (quellen auf) ehe sie platzen, und ausser diesem mechanischen Processe kommt kein Aufquellen der Stärkesubstanz vor.

Durch länger fortgesetztes Erhitzen auf +100° bis 140° mit oder ohne Wasser (besonders unter Luftabschluss), so wie durch Einwirkung starker Säuren und verschiedener Alkalisalze wird das Amylin aufgelöst, ohne später wieder in die unlösliche Form zurückzukehren, und bei längerer Einwirkung dieser Agentien geht es, besonders unter Erwärmung, zugleich mit dem Amylogen in Dextrin und darauf in Stärkezucker über.

Durch verschiedene Stoffe wird die Stärkesubstanz innerhalb der Hüllen in Dextrin umgewandelt, und es bleiben dabei die Hüllen unverletzt, namentlich durch Diastase, Speichel, Pepsin und Mineralsäuren, die mit Wasser oder besser mit Kochsalzlösung stark verdünnt sind (am zweckmässigsten nach Schultze, wenn man 1 Theil Stärke mit 30 bis 40 Theilen einer concentrirten und 1 Proc. wasserfreier Salzsäure enthaltenden Lösung 2 bis 4 Tage lang bei +60° digerirt).

Das Amylogen verwandelt sich sehr rasch und viel leichter wie das Amylin in Dextrin, und die Umwandlung tritt in der reinen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon nach 2 bis 3 Tagen ein.

Ob Amylogen und Amylin in den verschiedenen Stärkemehlsorten unter sich verschieden sind, ist noch ganz unbekannt. Der von Albers (Jahresber. für 1863 S. 16) beobachtete ungleiche Widerstand der Stärkekörner von verschiedenen Gewächsen gegen Salzsäure, und die von Lippmann (Jahresber. für 1861 S. 166) gefundene ungleiche Temperatur zum Zerplatzen der Stärkekörner verschiedener Pflanzen erklären sich wahrscheinlich aus einer ungleichen Festigkeit der Hüllen.

Amylogen und Amylin können beide mit einigen Stoffen, z. B. mit Jod, Eisessig und Salpetersäure (Jahresb. für 1862 S. 172) eigenthümliche Verbindungen eingehen, ohne in Bezug auf ihre Löslichkeit eine Veränderung zu erfahren, während mit andern Stoffen dieser Unterschied aufgehoben und sie in lösliche oder unlösliche Formen übergeführt werden.

Amylogen und Amylin können ohne Verletzung der Hüllen nicht aus den Körnern austreten, wogegen viele aufgelöste Stoffe durch jene hindurch in diese eintreten.

Die aus Cellulose gebildeten Hüllen sind sehr dünnwandig, zart und ohne alle Verdickungsschichten, so dass sie das beste Material für eine Elementar-Analyse des Zellstoffs darbieten würden, wenn man sie unverändert und vollständig von Amylogen, Amylin und den untergeordneten Substanzen befreien könnte; aber dies ist bis jetzt noch nicht in der Weise geglückt, um die darauf bereits gegründete Annahme zu rechtfertigen, dass die Substanz derselben eine Uebergangsform zwischen Cellulose und Amylin betreffe.

In diesen Thesen glaubt Jessen nun Alles wirklich Brauchbare, was in der ungeheuren, selbst colossale Werke von fast 400 Quartseiten (Nägeli, Jahresb. für 1859 S. 8) und kaum mehr entwirrbaren Literatur, wie wir sie z. B. in Gmelin's Handbuche der Chemie VII, 531 angehäuft sehen, über die Stärke begraben liegt, zusammengelesen und dargestellt zu haben, und nachdem er sie dann noch etwas weiter begründet hat, führt er die Lücken in unserem Wissen von den Stärkekörnern vor, welche durch weitere Forschungen noch auszufüllen übrig geblieben sind, nämlich:

a. Zunächst handelt es sich um die Feststellung der relativen Quantität, nach welcher die Hauptbestandtheile in den Stärkekörnern der verschiedenen Gewächse vorkommen. Vielleicht kann dabei das vorhin nach Schultze kurz angegebene und von demselben in „Henneberg's Journal für Landwirthschaft. Neue Folge. VIII, 214“ genau beschriebene Behandeln mit einer Lösung von Kochsalz und etwas Salzsäure erfolgreich angewandt werden, wiewohl noch zu erforschen bleibt, ob dadurch nicht die zartesten Zellhüllen ganz und die übrigen theilweise aufgelöst und angegriffen werden.

b. Dann muss noch eine Methode aufgesucht werden, um Amylogen und Amylin von einander zu scheiden und quantitativ zu bestimmen. Vielleicht glückt dieses durch ihre Verbindungen mit Jod oder Eisessig etc.

c. Muss die Quantität und Natur der geringen Mengen von Nebenbestandtheilen in den Stärkekörnern von verschiedenen Pflanzen bestimmt und erforscht werden (wobei namentlich Laneau [Jahresber. für 1858 S. 151] und Nossian [das. für 1861 S. 165] auch sehr nützlich verwendbare Resultate erzielt haben (vgl. auch weiter unten „Amylum Tritici“ in der Pharmacie), und sehr wichtig wäre es für die Pflanzenphysiologie, wenn man dabei die An- oder Abwesenheit von Proteinstoffen feststellen würde (Jahresber. für 1862 S. 172).

d. Ist eine Elementar-Analyse sowohl des Amylogens als auch des Amylins in von einander getrenntem Zustande durchaus noch erforderlich, und zwar mit Rücksicht darauf, ob nicht geringe Mengen von anderen organischen oder unorganischen Stoffen die Löslichkeit oder Unlöslichkeit derselben bedingen.

e. Hat die Elementar-Analyse der völlig isolirten Zellhäute in den Stärkekörnern ein besonderes Interesse, und wäre dabei noch festzustellen, ob durch die Behandlung mit Alkali oder Säure, welche eine Bläuung mit blosser Jodlösung zur Folge haben, denselben Stoffe entzogen werden, die in den durch kurzes Kochen isolirten Zellhäuten vorhanden sind.

f. Ist die Verschiedenheit oder Gleichheit von Amylogen und Amylin, sowie eventuell der Häute in den Stärkekörnern von verschiedenen Gewächsen festzustellen, namentlich in Bezug auf die für den Kleister gefundenen Verschiedenheiten.

g. Ist eine Untersuchung über die Veränderungen von Amylogen und Amylin auszuführen, welche durch die verschiedene Art der Gewinnung und des Trocknens veranlasst werden können.

h. Endlich muss die Wirkung studirt werden, welche die verschiedenen Agentien auf das Amylogen, Amylin und die Cellulose der Stärkekörner in von einander isolirtem Zustande ausüben, weil wir bis jetzt nur unentwirrbare Reactionen auf diese 3 mit einander gemengten Körper kennen.

Offenbar sind diese Desiderate ebenso leicht auszusprechen als schwierig zu ermitteln.

Metapektinsäure. Mit diesem Namen bezeichnet Scheibler (Journ. für pract. Chemie. CIII, 458) einen Körper, den er aus Runkelrüben abgeschieden hat, und den er mit Fremy's Metapektinsäure (Jahresb. für 1847 S. 72 und für 1848 S. 5) als identisch betrachtet. Bei einer weiteren Untersuchung fand er, dass dieser Körper die Polarisations-Ebene des Lichts sehr stark nach Links dreht, dass er aber durch eine Behandlung mit Säuren eine solche Veränderung erfährt, dass er jene Ebene dann nach Rechts dreht, und als er die Ursache davon erforschte, stellte es sich heraus, dass diese Metapektinsäure ein Glucosid ist, was sich durch den Einfluss der Säuren in eine neue durch Bleizucker fällbare Säure und in einen Zucker verwandelt, den er

Pektinzucker nennt, welcher in schönen langen und zerbrechlichen Prismen krystallisirt, und die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts dreht, so dass er als eigenthümlich erscheint. Scheibler ist der Ansicht, dass das Verschwinden der Metapektinsäure und Auftreten von Zucker in reifenden Früchten hierin seine Erklärung finde, dass also diese Metapektinsäure die Muttersubstanz für den Zucker in denselben repräsentire, und er will diesen Gegenstand gründlicher und weiter verfolgen.

Inzwischen sucht Rochleder (Journ. für pract. Chemie CIV, 395) nachzuweisen, dass Scheibler in dem dunklen Capitel von Pektinstoffen die bisherige Verwirrung nur noch vergrössere, und das er unmöglich Fremy's Metapektinsäure in Händen gehabt haben könne. Denn Fremy habe ausdrücklich angegeben, dass seine Metapektinsäure keine Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl zeige, und dass sie auf die Fehling'sche alkalische Kupferlösung reducirend wirke. Ausserdem habe Fremy seine

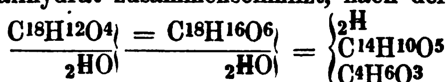
Säure durch starke Säuren aus dem Pektin, mithin unter Umständen dargestellt, unter welchen Scheibler's Säure in Zucker etc. zerfallen soll.

Dann hat Rochleder (am angef. O. S. 392) nachgewiesen, dass die wahre Fremy'sche Metapektinsäure, wie er sie aus der Rinde der Rosskastanie erhalten hatte, beim Schmelzen mit Kalihydrat sowohl Oxalsäure und Ameisensäure als auch Protocatechusäure liefert.

Scheibler's Metapektinsäure erscheint daher noch als ein problematischer Körper.

Cumarin = $C^{18}H^{12}O^4$. Im vorigen Jahresberichte S. 17 ist nach Zwenger mitgetheilt worden, wie dieser interessante Körper künstlich durch Assimilation von 2 Atomen Wasser in die *Cumarsäure* = $\dot{H}+C^{18}H^{14}O^5$ und diese wiederum durch Incorporation von 2 Aequivalenten Wasserstoff in *Melilotsäure* = $\dot{H}+C^{18}H^{18}O^5$ verwandelt werden kann. Jetzt ist es nun Perkin (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. VI, 53 und 181) geglückt, auch das Cumarin selbst künstlich hervorzubringen, und bereitet Marquart in Bonn dasselbe bereits im Grossen, so dass man es von ihm in beliebigen Mengen käuflich bekommen kann.

Es ist nämlich längst bekannt, dass sich das Cumarin, wenn man es mit Kalihydrat zusammenschmilzt, nach der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}C^{18}H^{12}O^4\\ 2HO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^{18}H^{16}O^6\\ 2HO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}2H\\ C^{14}H^{10}O^5\\ C^4H^6O^3\end{matrix}\right.$$

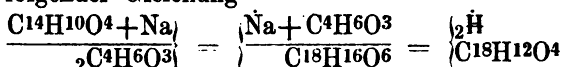
zuerst mit 2 Atomen Wasser in *Cumarsäure* = $C^{18}H^{16}O^6$ verwandelt und diese dann weiter mit 2 Atomen Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff in *Salicylsäure* = $C^{14}H^{10}O^5$ und in *Essigsäure* zerfällt, und lag es daher nahe zu vermuthen, dass sich das Cumarin unter geeigneten Umständen aus diesen Spaltungsproducten in umgekehrter Art auch wieder regeneriren lassen werde, und auf diesem Wege ist es Perkin auch völlig geglückt, das Cumarin künstlich herzustellen.

Zunächst versuchte er, das von Cahours angeblich durch Wechselwirkung von Acetylchlorür und salicyliger Säure erhaltene und mit dem Cumarin isomerische *Acetosalicylol* (Acetylsalicylwasserstoff) darzustellen, was ihm aber nicht gelang, auch wenn er die salicylige Säure (Salicylhydrür oder Salicylwasserstoff = $C^{14}H^{12}O^4$ = $C^{14}H^{10}O^4+H^2$) mit wasserfreier Essigsäure in Wechselwirkung brachte. Als er aber dann Natrium-Salicylwasserstoff = $C^{14}H^{10}O^4$ +Na darstellte, und denselben als Pulver mit wasserfreier Essigsäure übergoss, so erfolgte eine ziemlich starke und mit Entwickelung von Wärme verbundene Reaction, und wurde das Product nach Beendigung derselben noch einige Minuten lang gekocht und dann mit Wasser geschüttelt, so löste sich essigsaures Natron auf unter Abscheidung eines ölförmigen Körpers, welcher bei der Destillation für sich anfangs noch etwas wasserfreie Essigsäure und darauf salicylige Säure abgab, aber dann, wenn die Temperatur

auf +290° gestiegen war, in Gestalt eines Oels überdestillirte, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrte und dann alle Attribute des natürlichen Cumarins besass.

Den Schmelz- und Siedepunkt des Cumarins hat Perkin anders wie sein Vorgänger gefunden. Während man den ersteren zu +40, +50 und +150° angegeben findet, fand ihn Perkin = +67 bis 67°,5, und während der letztere zu +170° angegeben wird, fand ihn Perkin bei +290°,5 bis +291°. — Eben so fand Perkin den Schmelzpunkt der Cumarsäure nicht bei +190°, wie angegeben wird, sondern bei +207 bis 208°.

Die Bildung des Cumarins in der angeführten Art erklärt sich nun nach folgender Gleichung



$$\frac{C^{14}H^{10}O^{4}+Na}{2C^{4}H^{6}O^{3}} = \frac{\dot{N}a+C^{4}H^{6}O^{3}}{C^{18}H^{16}O^{6}} = \frac{2\dot{H}}{C^{18}H^{12}O^{4}}$$

dadurch, dass die Essigsäure mit dem Natrium-Salicylwasserstoff einerseits essigsaures Natron und andrerseits

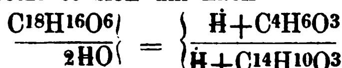
Acetosalicylhydrür (Aceto-Salicylwasserstoff) = $C^{18}H^{16}O^{6}$ hervorbringt, und dass dieser letztere Körper darauf in 2 Atome Wasser und in wahres Cumarin zerfällt, über welche Theilung nachher noch die eigenthümlichen Bedingungen vorkommen.

Dass der Erzeugung des Cumarins wirklich die Bildung des Aceto-Salicylhydrürs vorhergeht, hat Perkin durch Isolirung desselben vor der Spaltung nachgewiesen, indem er die Reaction der wasserfreien Essigsäure auf den Natrium-Salicylwasserstoff unter wasserfreiem Aether vor sich gehen liess. Es schied sich dabei viel essigsaures Natron aus, und die nach 24 Stunden davon abfiltrirte Aetherlösung gab beim Verdunsten einen ölförmigen, bald krystallinisch erstarrenden Körper, der nach dem Auspressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren mit Alkohol alle Eigenschaften des Aceto-Salicylhydrürs besass. Dasselbe löste sich nämlich sehr leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirte daraus in seideglänzenden Nadeln, schmolz bei +37° und destillirte bei +253° fast unverändert. Die Lösungen färbten sich durch Eisenchlorid nicht purpurfarbig. Es ist ein Aldehyd und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien. Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird es nach



$$\frac{C^{18}H^{16}O^{6}}{2\dot{K}} = \frac{\dot{K}+C^{4}H^{6}O^{3}}{\dot{K}+C^{14}H^{10}O^{3}}$$

in essigsaures und in salicyligsaures Kali verwandelt, und durch siedendes Wasser setzt es sich um nach



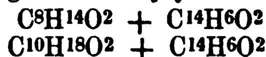
$$\frac{C^{18}H^{16}O^{6}}{2HO} = \frac{\dot{H}+C^{4}H^{6}O^{3}}{\dot{H}+C^{14}H^{10}O^{3}}$$

Die vorhin erwähnte Spaltung des Aceto-Salicylhydrürs in Wasser und in Cumarin erfolgt also weder durch einfaches Erhitzen noch unter den so eben darüber angegebenen Verhältnissen; es muss also noch ein Wasser bindender Körper dabei mitwirken, und um diesen zu ermitteln liess Perkin zuerst die Substanzen

darauf einwirken welche bei der angeführten Erzeugung zugegen seyn und dazu mitgewirkt haben konnten, also zuerst wasserfreie Essigsäure; allein beim Erhitzen damit bis zu +150° erzeugte sich kein Cumarin, sondern nur eine krystallisirende Verbindung der Essigsäure mit dem Aceto-Salicylhydrür = $C^{18}H^{16}O^{6} + 2C^{4}H^{6}O^{3}$. Darauf brachte Perkin das Aceto-Salicylhydrür mit wasserfreier Essigsäure und essigsaurem Natron zusammen, kochte die Mischung einige Minuten lang, behandelte das Product mit Wasser und destillirte den umgelösten Theil; nun ging anfangs ein wenig Essigsäure über und darauf bei +290° eine reichliche Menge von wahrem Cumarin.

Merkwürdig ist es also, dass die wasserfreie Essigsäure jene Wasser entziehende Kraft nicht allein besitzt, sondern erst in Verbindung mit essigsaurem Natron, und erklärt Perkin solches mit der Nachweisung, dass jene mit diesem eine in Nadeln krystallisirende, zerfliessliche Verbindung = $(\dot{N}a + C^{4}H^{6}O^{3}) + 2C^{4}H^{6}O^{3}$ hervorbringt, die erst dem Aceto-Salicylhydrür die $2\dot{H}$ zu entziehen im Stande ist, mit Zurücklassung des Cumarins.

Aus diesen Thatsachen folgert Perkin, dass das Cumarin eine complexe Beschaffenheit habe und als eine Combination von 1 Atom *Acetyl* = $C^{4}H^{6}O^{2}$ und ein Atom eines Radicals = $C^{14}H^{6}O^{2}$, welches er *Diptyl* nennt, angesehen werden müsse = $C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}$, und er hat diese Ansicht noch weiter dadurch unterstützt, dass er durch Behandlung des Natrium-Salicylhydrürs mit wasserfreier Buttersäure und wasserfreier Valeriansäure die entsprechenden Verbindungen mit Butyryl und mit Valeryl =



$$C^{8}H^{14}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}$$
$$C^{10}H^{18}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}$$

darstellte, durch diese beiden Radicale somit das Acetyl substituirte und dadurch dem wahren Cumarin ganz analoge Körper hervorbrachte, über welche das Weitere in Perkin's Abhandlungen nachgelesen werden kann.

Fittig (Zeitschrift für Chem. N. F. IV, 595) betrachtet das Cumarin als wasserfreie Cumarsäure, wodurch der leichte Uebergang des ersteren in die letztere einfacher erklärlich wird.

Gerbsäure. Die so zahlreichen Varietäten von der Gerbsäure gruppirt Wagner (Journ. für pract. Chemie IC, 294) auf folgende Weise zu 2 Arten:

1. *Pathologische Gerbsäure*, gewöhnlich *Tannin* genannt. Diese Art ist sicher nur in pathologischen Gebilden nachgewiesen worden, nämlich in den durch den Stich der Gallwespen und Aphisarten auf Quercus- und Rhus-Arten entstehenden sogenannten Galläpfeln, daher auch in den unnatürlichen Knoppern, in den chinesischen und japanesischen Galläpfeln. Das angebliche Vorkommen dieser Art Gerbsäure in den natürlichen Theilen der Rhus-Arten, in der Eichenrinde und im Thee erklärt Wagner nach seinen Versuchen für einen Irrthum.

Diese Gerbsäureart ist dadurch characterisirt, dass sie 1) durch verdünnte Säuren, durch Gährung und durch Fäulniss gespalten wird in Gallussäure und in ein Kohlenhydrat, welches bei der Abspaltung mit Wasser einen zuckerähnlichen Körper erzeugt, welcher wahrscheinlich Glycose ist, der aber bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. auftritt; 2) dass sie die einzige unter den Gerbsäuren ist, welche Pyrogallussäure = $C^{12}H^{12}O^{6}$ hervorzubringen vermag, und c) dass sie Leim aus einer wässrigen Lösung zwar vollständig ausfällt, aber ganz ungeeignet ist, um Corium in brauchbares Leder zu verwandeln.

2. *Physiologische Gerbsäure* betrifft die Gerbsäure in den Gerbematerialien, namentlich in den Rinden der Eichen, Fichten, Weiden und Buchen, in dem Bablah, den natürlichen Knoppern (Valonia), Dividivi-Schoten, in dem Sumach (Rhus coriaria und Rhus typhina) etc.

Diese Gerbsäureart ist nun dadurch characterisirt, dass sie sich, was für Gerbezwecke so höchst wichtig ist, durch verdünnte Säuren und durch Gährung nicht in Gallussäure etc. spaltet, dass sie ferner bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure, sondern statt derselben Brenzcatechusäure (Oxyphensäure, Brenzcatechin) = $C^{12}H^{12}O^{4}$ liefert, und dass sie Corium in richtiges Leder überzuführen vermag.

In dieser Gruppirung der Gerbsäure mag manches Richtige und Nutzbare liegen, dass sie aber nicht überall stichhaltig ist, zeigen bereits mehrere Erfahrungen, so z. B. die Angaben von Hlasiwetz über die Gerbsäure im Thee (Jahresb. für 1867 S. 142); dann ferner die Erfahrungen über die Gallusgerbsäure (Jahresb. für 1867 S. 274) indem dieselbe bei ihrer Verwandlung in Gallussäure keinen Zucker hervorbringt, sowie auch die Nachweisungen über die Gerbsäure im Sumach von Bolley, über welche ich weiter unten im Artikel „Rhus coriaria" referiren werde (vgl. auch Jahresb. für 1867 S. 19 und 295.

Bestimmung der Gerbsäure. Die im Jahresberichte für 1866 S. 17, nach Wagner angegebene Bestimmung der Gerbsäure durch Bindung derselben an Cinchonin betrifft, wie bestimmt ausgesprochen wird, die *physiologische Gerbsäure* und namentlich die für die Feststellung des Atomgewichts derselben speciell die Eichengerbsäure, welche nach der Formel $C^{28}H^{32}O^{16}$ zusammengesetzt angenommen wird, deren Atomgewicht demnach = 3903,04 seyn würde. 2 Atome verbinden sich dann mit 1 Atom Cinchonin ($C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$ = 3845,44), wie schon in jenem Jahresberichte mitgetheilt worden, und hiernach sind die Fällungen mit den verschiedenen Gerbsäurehaltigen Vegetabilien berechnet.

Ueber die Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreich hat ferner Th. Schmieden eine lesenswerthe phytochemische Abhandlung bearbeitet und als Magister-Dissertation herausgegeben. Dieselbe ist in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland VII,

313—343" ausführlich mitgetheilt worden, und kann ich hier nur darauf hinweisen.

Practische Verhältnisse der officinellen Gerbsäuren kommen weiter unten in der Pharmacie vor.

3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes. Pilze.

Polyporus officinalis. Ueber die natürliche Entwickelung, die anatomische Beschaffenheit, die Bestandtheile und deren Erzeugung dieses bekanntlich wegen seines grossen Gehalts an Harz so ganz eigenthümlichen *Lärchenschwamms* hat Dr. Harz eine ausführliche botanisch-pharmacognostische Erforschung angestellt und die interessanten Resultate derselben in dem „Bulletin de la Soc. Imper. des Naturalistes de Moscau 1—3. 1868" veröffentlicht, und mir durch sehr freundliche Mittheilung eines Separat-Abdrucks (vrgl. Lit. S. 5 sub No. 59) Gelegenheit gegeben, daraus das Folgende zu referiren.

Der Name *Agaricus* scheint von der Stadt *Agaria* in Sarmatien enstanden zu seyn, woher dieser Pilz früher Jahrhunderte lang nach Griechenland und Italien bezogen worden war.

Wiewohl Martius (Jahresb. für 1864 S. 12) diesen Pilz, der sich bekanntlich nur an Lärchen erzeugt und früher angeblich nur von Larix europaea gesammelt worden und aus der Levante zu uns gekommen ist, in Südbaiern und in Tyrol an diesem Lärchenbaum nicht hat auffinden können und behauptete, dass er wenigstens in den letzten Zeiten nur von der Larix sibirica in Archangel uns zugeführt werde, was dann auch Marquis (Ebendaselbst) bestätigte, so scheint er doch, wenn auch nur stellenweise und vereinzelt, an der Larix europaea in Tyrol zu entstehen, indem Harz von daher lebende Exemplare bekommen hat und beschreibt.

Von diesem Pilz scheinen nach Harz wenigstens 2 Formen vorzukommen, wie aus der folgenden genauen Characteristick hervorgehen wird, nämlich

1) eine *grossporige* und *hochzonige* Art, welche den gewöhnlichen und harzreichen Pilz betrifft, und

2) eine *kleinporige* und *kurzzonige* Art, welche harzärmer ist und welche er „Polyporus brevizonatus" nennt. Davon befindet sich z. B. im Berliner Herbarium ein Exemplar. Ob darunter nur eine Spielart oder eine neue Polyporus-Art zu verstehen ist, muss dahin gestellt bleiben.

Der erstere Pilz ist ein seitlich angewachsener, fast immer ungetheilter, fleischig-korkiger Hutpilz. Er ist frisch schön weiss, riecht angenehm fliederartig und hat je nach dem Alter eine zartere und weichere oder härtere und fasrigere Textur. Er trocknet rasch und wird dabei härter und zäher. Form und Grösse können bekanntlich sehr variiren.

Die Hauptmasse des Pilzes ist von vielen Zonen quer durchzogen und sind diese ihrerseits wiederum von Porenkanälen durchbrochen. An dem untersten und jüngsten Theile sind die Porenkanäle noch frei und am besten erkennbar, während sie sich in den älteren und oberen Theilen mit Pilzfäden erfüllen und dadurch weniger kenntlich sind. Der *Strunk* dieses Pilzes tritt an der Anwachsstelle als eine bei oberflächlicher Betrachtung gleichförmig erscheinende Gewebeart auf, die sich von der Rinden (Hut)- Mark- und Tramaschicht leicht abtrennt.

Diese Strunkschicht kann man, besonders bei älteren und harzreicheren Exemplaren leicht zu einem feinen Pulver bringen, während Rinden- und Markschicht stets zähe und schwer pulverisirbar sind. Beim Zerbrechen und Zerstossen stäubt der Lärchenschwamm ein zuerst süsslich und dann bitter schmeckendes Pulver aus, und dieses betrifft die kleinsten knotigen Anschwellungen, welche sich leicht von den Pilzfäden abtrennen und welche aus Harz bestehen.

Der getrocknete Pilz des Handels ist schmutzig gelblich weiss, gewöhnlich sind aber die Grenzen zwischen den Zonen, Rinden- und Markschichten braun gefärbt. Der äussere Theil der Rindenschicht ist stets dunkel gefärbt, wiewohl er in der Jugend zart und weiss ist und später erst so gefärbt und dabei zugleich auch hart und holzig-korkartig wird. An den käuflichen Exemplaren ist diese Rinde meist nach allen Richtungen hin zerrissen und zerklüftet,

Alle Theile des Pilzes enthalten in ihrem Gewebe häufig auch fremde Körper (Aststückchen, Sand etc.) eingeschlossen.

In früheren Zeiten unterschied man einen *weiblichen* Lärchenschwamm, wenn er im Innern noch weich und auf der Oberfläche noch glatt war, und einen *männlichen* Lärchenschwamm, wenn er durch Alter im Innern schon hart und dicht geworden war und auf der Oberfläche verschieden zerschlitzt und gleichsam runzlich aussah.

In unserem Handel kommt nur eine Sorte Lärchenschwamm vor, welche früher von der Rinde befreit (geschält) war, gegenwärtig aber stets mit der Rinde versehen ist, und zwar nur einfach getrocknet, aber, was daran leicht erkannt werden kann, niemals erst noch weich geklopft, wie häufig behauptet worden.

Aus allen Angaben darüber kann geschlossen werden, dass dieser Pilz mehrjährig ist und sich vergrössernd fortwächst, und dass sich mit seinem Aelterwerden die medicinischen Wirkungen steigern.

Die Entwickelung des Pilzes aus seinen Sporen ist bisher noch von Niemanden beobachtet und verfolgt worden, und eben so unbekannt ist es, wie die ersten Myceliumfäden in den Baum eindringen. Auch die neuesten Angaben von Marquis geben darüber keine deutliche Anschauung.

Die oben schon angedeuteten noch lebenden Exemplare des Pilzes, welche Harz der Güte des Hrn. Dr. Sauter in Salzburg verdankte, welcher sie in Südtyrol gesammelt hatte, waren bereits

vollkommen entwickelt und mit Rindestücken versehen, auf denen sie sich erzeugt hatten, und in welchen die Zellen durch das Mycelium nach allen Richtungen hin durchbrochen waren und der Inhalt derselben so wie auch häufig der der Intercellularräume sich resorbirt zeigte. In einem Rindenstück, worauf ein junger Pilz sass, zeigten sich grosse Zellencomplexe durch die Myceliumfäden auseinander gesprengt, welche bereits Stränge bildeten, die sich mannichfach verzweigten, an einzelnen Stellen wieder mit einander verschmolzen, und welche ihrerseits wiederum Myceliumfäden nach allen Richtungen aussendeten, die sich endlich in einen Punkt vereinigten, um an diesem die Rinde zu durchbrechen und darauf zunächst die Erzeugung des Strunks anzufangen, in welchem sie sich weiter mannichfach verzweigten und unter sich anastomosirten.

Diese schon im Mycelium erkennbaren Anastomosen von Pilzfädensträngen bestehen aus sehr zahlreichen, durch einander geflochtenen und durch ihr dichtes Zusammenwachsen ausgezeichneten Hyphen, welche im Strunke eine Art von Skelett vorstellen, und nennt Harz die sich bildenden Pilzfäden die „Fäden erster Ordnung“, dagegen die daraus entspringenden, völlig gleich gestalteten, nach allen Richtungen verlaufenden, und durch ihr wirres, plan- und ordnungsloses Durcheinanderflechten ein lockeres Gewebe darstellenden Fäden die „Fäden zweiter Ordnung“ und das Gewebe derselben das „secundäre Gewebe.“

Das die Stränge bildende Gewebe erster Ordnung enthält meist zahlreiche fremde kleine und mikroscopische Körper (Rinden- und Harzpartikelchen von der Lärche) eingeschlossen, was in den secundären Gewebe weniger der Fall ist.

Der Hauptstrang wächst zuerst und, indem er eine Stütze sucht, umfasst er jeden in sein Bereich kommenden Körper, und zugleich treffen ihn alle von Wind und Wetter herbeigeführten Staubtheilchen, Sand etc., welche ihm anhaften.

Vom Strunke aus entwickeln sich als Fortsätze der Hauptstränge 2 Gewebeschichten, welche ihrerseits beide durch eine mehr oder weniger leicht erkennbare und vom Gewebe erster Ordnung gebildete Grenze zu unterscheiden sind. Diese Schicht ist dem Strunke zunächst am stärksten und nimmt mit dem fortschreitenden Wachsthume des Pilzes nach unten immer mehr ab, indem sie sich stets in 2 Richtungen nach unten und nach oben theilt, bis sie endlich verschwindet. Nach oben schief aufsteigend bildet sie nämlich mit ihren Abzweigungen die Rindenschicht, indem sie hier ein anastomosirendes Netz von Fäden erster Ordnung erzeugt, dessen Hohlräume aber gewöhnlich rasch und fast gleichzeitig von secundärem Gewebe ausgefüllt werden. Diese Rindenschicht entspricht dem Hute der Agaricineen.

Nach abwärts bildet jener Hauptstrang im Vereine mit den nach unten mündenden Strang-Enden des Strunkes sich zum Markgewebe aus, welches seiner Hauptmasse nach aus dem Gewebe erster Ordnung zusammengesetzt ist.

Diese Verhältnisse sind nicht an allen Exemplaren dieses Pil-

zes gleich gut zu erkennen, aber sie lassen sich durch eine vorsichtige Maceration mit Mineralsäuren, starken Alkalien, Alkohol und Aether deutlicher erkennbar machen.

Das die Schlauchschicht tragende, löcherig ausgewachsene Markgewebe (Fruchtboden, Trama) besteht aus über einander stehenden Anwachsschichten, die man, da sie an ihren Grenzen meist dunkler gefärbt sind, schon mit blossen Augen erkennt, und welche abwärts gewöhnlich an Breite zunehmen, aber darin auch von $^3/_4$ bis 6 Millimeter variiren können. Jede dieser Schichten besteht aus einer grossen Anzahl scheinbar paralleler, vertikaler Röhren, welche innen mit einer eigenthümlichen, zarten, farblosen oder blassgelben Membran, ohne Zweifel der Schlauchschicht ausgekleidet sind.

Bei der Behandlung mit Mineralsäure ziehen sich Markgewebe und Schlauchschicht etwas zusammen, wobei sie sich gewöhnlich von einander trennen und die letztere eine dunklere Färbung bekommt, worauf man leicht erkennen kann, dass diese Schlauchschicht von zahlreichen aus dem Markgewebe entspringenden Fäden durchdrungen wird, welche sich in den Röhren verzweigen und allmälig dieselben vollständig mit einem lockeren Gewebe zweiter Ordnung erfüllen.

Das Markgewebe in seiner Ganzheit betrachtet Harz als eine aus Fäden erster Ordnung bestehende Gewebemasse, welche die den Polyporus-Arten typischen Röhren als Oeffnungen frei lässt, welche Röhren die Eigenthümlichkeit haben, in gewissen Punkten von ihrer ursprünglichen Richtung in grösster Mehrzahl gleichzeitig abzuweichen, während eben die die Röhren auskleidende Hymenialschicht (Schlauchschicht) von den Hyphen der Markschicht vielfach durchzogen wird und sich erst nach einiger Zeit wieder isolirt als Auskleidung von Röhren zusammenfügt.

Durch diese gleichzeitig eintretenden Umstände entstehen die Zonen als Anwachsschichten, die sich mit ziemlich ebenen grubig warzigen Bruchflächen von einander trennen lassen.

Harz hat zwei eigenthümliche Pilz-Monstrositäten aufgefunden, welche zur Erklärung dieser Schichten-Bildung dienen können:

Die *eine* war ein von Gras, Stengeln, Steinen etc. durchwachsenes und daher offenbar am Stamm in der Nähe des Erdbodens erzeugtes Exemplar von diesem Agaricus. Dadurch oder aus irgend einer anderen Veranlassung fing die ursprünglich röhrenbildende Markschlicht plötzlich an, eine gleichartige Beschaffenheit anzunehmen: die Röhren blieben, ähnlich wie in der oben beschriebenen schmalen Grenzschicht, hier in sehr weiter Erstreckung unentwickelt aus, bei gleichzeitigem Verschwinden der Schlauchschicht, welche beide erst nach 8 bis 9 Millimeter langer Entfernung wieder normal wie zuvor sich einstellten, um nun nach kurzer Dauer durch abermals sich vorfindende fremde Körper noch 2 Mal in gleicher Weise unterbrochen zu werden.

Die *andere* war ein von Gallwespen angestochenes und Prof. Karsten zugehöriges Exemplar von Polyporus applanatus. In

dem Markgewebe desselben hatten sich zahlreiche, gallenähnliche, kegelförmige, 5 M.M. lange und 3 M.M. im Durchmesser haltende Behälter gebildet; dieselben waren gegen die Mündung verschmälert, in der ersten Zeit hohl, später von einem lockeren Pilzfadengewebe erfüllt und von einer harten, aus verschmolzenen und gebräunten Hyphen bestehenden Schicht ausgekleidet. Das sie rings umgebende Markgewebe war stellenweise gleichartig geworden, indem die Röhren vollständig schwanden und erst nach Ueberwucherung der Gallen wieder, wie vorher, normal eintraten.

Das Markgewebe des Lärchenschwamms ist in Betreff seiner Wachsthums-Verhältnisse ausser dem oben Angeführten noch in sofern von dem keine Zonen bildenden Rindegewebe verschieden, als dieses in den meisten Fällen etwas früher im Weiterwachsen aufhört, wie das poröse Markgewebe, und daher kommt es, dass die meisten Individuen in der Markschicht eine grosse Anzahl von Zonen besitzen, welche über die Rinde hinausragen. In solchen Fällen nimmt das Markgewebe meist an Breite ab.

In der Regel nimmt jede neue Zone an Breite zu, wie man dieses an den wulstigen Erhabenheiten auf der Aussenseite der Rindenschicht meist deutlich erkennen und die Zonen zählen kann.

Die Rindenschicht fängt gleich wie die Markschicht erst nach einer ziemlich vollständigen Entwickelung des Strunkes, der dann im Volum nur noch wenig zunimmt, an sich zu vergrössern. Bei alten Exemplaren findet man die Rindensubstanz bis zu 9 M.M. dick, oft noch stärker. Sie entsteht aus dem nach oben aufsteigenden Abzweigungen des Hauptstranges. Die Theilung jener geht hier in einer Art vor sich, welche zwischen Strunk und Markgewebe die Mitte hält: die Adern (Stränge) sind straffer und erscheinen fast parallel, aber sie bilden keine Röhren oder dieselben doch nur selten und in sehr unregelmässiger und unvollkommener Gestalt, fast stets vom secundären Gewebe erfüllt und durch den Mangel jener eigenthümlichen bereits beschriebenen Schlauchschicht im Durchschnitt leicht zu unterscheiden. Ihr Verlauf ist ausserdem ein ganz anderer, wie der der Porenkanäle, da sie schief aufsteigend der Oberfläche zugekehrt sind.

Der schon oft erwähnte Hauptstrang, der die Grenze zwischen Mark und Rinde bildet, ist häufig auffallend braun gefärbt. Diese Färbung ist den Pilzfäden selbst eigenthümlich, da man sie weder durch Säuren und Alkalien, noch durch Alkohol und Aether entfernen kann. Im Allgemeinen ist die Rindensubstanz dunkler, und ihre Oberfläche wird im Alter sehr hart, rissig und stellenweise dunkelbraun, indem hier die Pilz-Cellulose durch Witterungsverhältnisse in einen korkartig-holzigen Zustand übergeht.

Alle Theile des Lärchenschwamms sind in der Jugend blendend weiss, höchst zart und, namentlich in der Strunkschicht, leichtflockig gebaut, daher specifisch leicht und frisch sehr saftreich. Mit dem Alter werden sie härter, zäher und spröder, besonders im Strunkgewebe, welches an alten Exemplaren so hart und spröde ist, dass man es leicht und fast vollständig zu Pulver reiben

kann, während Mark- und Rindenschicht immer schwer zerreibbar bleiben.

Diese schwere Zerreibbarkeit hat ihren Grund theils in der fortschreitenden Vermehrung der durch Abzweigung sich erzeugenden Pilzfädenmasse und theils in einer normal bei jedem Lärchenschwamm eintretenden und fortschreitenden Bildung von Harz, durch welche im Laufe der Zeit oft bedeutende Massen von der Pilzsubstanz verschwinden, indem sich daraus Harzkörner entwickeln, welche insbesondere die Strunkschicht spröde und leicht zerreiblich machen.

In der ersten Jugend ist jeder Pilzfaden gleichförmig gestaltet, aber bald nachher treten an seiner Zellenmembran einzelne zerstreute knotige Anschwellungen auf, welche sich dann rasch und so vermehren, dass die älteren Pilzfäden fast vollständig davon überdeckt sind. Gleichzeitig sieht man häufig eine Erweiterung des Lumens im Pilzfaden auf Kosten der Zellenmembran vor sich gehen und zahlreiche Hyphen erhalten dadurch Falten und Risse, oder sie werden platt etc. Die Erzeugung der knotigen Anschwellungen schreitet fort, so lange der Pilz lebt, daher findet man sie in älteren Schichten zahlreicher wie in jüngeren; sie kommen in allen Theilen des Pilzes und selbst in dem Mycelium vor, in dem letztern aber ohne Erweiterung des Lumens.

Das Gewebe des Pilzes ist, wie schon angeführt, meist mit fremden Körpern (Sand, Kalkkörnern, Rindenstückchen, Harzpartikelchen von der Lärche, selbst fingerdicke Aststücke etc.) mehr oder weniger durchsetzt, und kann daher eine chemische Analyse nur schwierig ein richtiges Resultat geben. Anderseits bedingen diese fremden Stoffe durch ihre Resorption die caffebraune bis schwärzliche Farbe, welche kleine und grössere Pilzfaden-Parthien in dem sonst weissen Gewebe darbieten.

An dem Lärchenschwamm, wie er sich einerseits in Tyrol und Steiermark an Larix europaea und anderseits in Russland an der Larix sibirica erzeugt, konnte Harz keinen anderen Unterschied entdecken, als dass der erstere höhere Zonen besitzt und dass er durch sein wachsartig glänzendes Aussehen einen grösseren Gehalt an Harz zu besitzen scheint.

In dem Berliner Herbarium hat Harz jedoch einen Lärchenschwamm von unbekannter Herkunft angetroffen, der vielleicht eine neue Polyporus-Art repräsentirt, indem die Porenkanäle darin nur halb so weit sind, wie in P. officinalis, und seine Strucktur fester, mehr hart als zähe und daher leichter zerbrechlich ist. Die Zonen sind scharf markirt, ohne irgend welche andere Farbe zu besitzen, und von nur so geringer Höhe, wie sie bei P. officinalis nie vorkommen. Er besitzt die Gestalt eines Pferdehufs, ist 10,8 Cent.M. hoch, 16 C.M. breit und 9,8 C.M. tief. Die Zonen sind nur 2 bis höchstens 4 M.M. hoch. Er stäubt beim Zerbrechen kaum, ist geruchlos, im Innern gleichartig graugelb, schmeckt nur schwach bitter und sauer, während der oben beschriebene nicht sauer und sehr bitter schmeckt. Die Rindenschicht ist sehr hart

und tief rissig, scharf gezont und in den älteren Regionen tief braun bis schwarz. Die Zonen sind schwach gewölbt. Der Gehalt an Harz beträgt im Strunk nur 34,4 Proc. und der der jüngsten Markschichtzonen 31,9 Proc. Bei der geringen Höhe der Markschicht zeigt dieselbe doch 16 Zonen.

Dieser Pilz betrifft den oben schon angedeuteten, welchen Harz als kleinzonigen, kurzzonigen und harzärmeren Lärchenschwamm unterscheiden zu sollen glaubt und *Polyporus brevizonatus* tauft. Inzwischen scheint es doch wohl, dass wir ihn nicht als einen für den Arzneigebrauch zulässigen Lärchenschwamm betrachten dürfen.

Was nun den für den Lärchenschwamm so eigenthümlichen grossen Gehalt an Harz betrifft, so entscheidet sich Harz für die Annahme, dass es aus der Zellenmembran seinen Ursprung nehme, wie bereits Karsten und Wigand bei anderen Pflanzen beobachtet und aufgestellt haben, und hat er diese Harzbildung einer sehr gründlichen Erforschung unterzogen, worüber ich hier nur die folgenden Ergebnisse kurz hervorheben zu müssen glaube:

Sie findet in doppelter Art statt und beginnt mit der mehrerwähnten Erzeugung von knotigen Anschwellungen, welche an den Zellenmembranen aller Theile des Pilzes, selbst in dem Mycelium des Pilzes entstehen und welche dann weiter in Harz übergehen. Die zweite Art der Harzbildung, welche aber nicht in allen Individuen und auch da, wo sie stattfindet, nicht im Mycelium zu beobachten steht, beginnt im Innern der Pilzfäden und schreitet darauf durch die Zellenwände, dieselben in Harz umwandelnd, nach aussen fort.

Am schönsten lassen sich diese Vorgänge in dem Strunkgewebe alter Pilze beobachten, denn darin sieht man, wie durch die fortschreitende Bildung der knotigen Anschwellungen die Membran der Hyphen umgekehrt sich verringert, bis sie am Ende völlig in Harz verwandelt worden ist, von dem nicht selten grössere Parthien zusammenfliessen und so bis erbsengrosse Complexe bilden. Vorzugsweise erfährt die Cellulose im secundären Gewebe diese Verwandlung in Harz, die im primären Gewebe ungleich langsamer, und hat einmal die Harz-Erzeugung zu sehr um sich gegriffen, so erfolgt Störung des Saftlaufs und dadurch wiederum der Tod des Pilzes.

Was Harz hier Harz nennt, betrifft Alles, was nach dem Extrahiren des Lärchenschwamms mit Wasser durch 90procentigen Alkohol daraus noch ausgezogen werden kann, und was nun wenigstens 2 Harze einschliesst, worüber er die 1808 von Trommsdorff und 1832 von Bley ausgeführten Analysen vorführt, ohne ihnen aber eine genügende Erklärung einzuräumen.

Auch hat Harz zergliedernde Versuche mit dem Lärchenschwamm angestellt und vorzüglich nach den Angaben von Schoonbrodt (Jahresb. für 1863 S. 9) gearbeitet, ohne dabei zu weiter aufklärenden Resultaten zu gelangen; es gelang ihm nicht einmal, das *Agaricin* nach der Vorschrift desselben zu isoliren, und im

übrigen kam er dabei zu dem Schlusse, dass die Analysirmethode von Schoonbrodt noch keine durchgreifende sey, dass sowohl das summarische als relative Verhältniss von Agaricin und Harzen sehr variiren könne, dass sowohl diese wie alle übrigen Bestandtheile des Lärchenschwamms in Rücksicht auf ihre summarische als relative Quantität in denselben sehr schwankend sind, und dass namentlich die älteren Schichten des Pilzes reicher an daraus löslichen Stoffen sind, wie die jüngeren, namentlich was den Gehalt an Harzen betrifft, die er sämmtlich mit 90procentigem Alkohol auszuziehen vermochte und von denen dann Aether stets den grössten Theil auflöste, so dass also das darin lösliche Harz immer ausserordentlich und so variirend vorwaltet, dass das Verhältniss desselben zu dem nur in Alkohol löslichen Harzantheil = 1 : 4 bis 1 : 40 seyn kann. Da aber die so einfach abgeschiedenen Harze doch immer noch nicht als rein angesehen werden können, so unterlasse ich es, die vielen Bestimmungen einzeln mit ihren Zahlenresultaten anzuführen.

Nur ein Resultat will ich daraus hervorheben, weil es ausweist, wie der summarische und mit 90procentigem Alkohol ausziehbare Gehalt an Harzen mit dem Alter der einzelnen Zonen darin allmälig zunimmt. Er theilte nämlich einen guten 19zonigen Pilz in 13 Schichten und erhielt daraus der Reihe nach in Procenten aus der

Strunkschicht		— 68,8	Achten	Zone	— 59,7
Ersten	Zone	— 79,0	Neunten	„	— 54,9
Zweiten	„	— 78,1	Zehnten	„	— 52,0
Dritten	„	— 76,3	11 u. 12	„	— 50,6
4 und 5	„	— 71,3	13, 14 u. 15	„	— 48,0
Sechsten	„	— 69,7	16, 17		
Siebenten	„	— 68,8	18, 19	„	— 44,9

Aus einem in Steiermark gesammelten Lärchenschwamm konnte er mit Aether 69,4 Proc. Harz ausziehen.

Um den mittleren Gehalt an in 90procentigem Alkohol löslichen Harzen zu fixiren, sammelte er aus 15 Berliner Apotheken von den klein zerschnittenen Vorräthen in denselben 180 Grammen zusammen, vermischte sie mit einander und zog sie mit 40procentigem Alkohol aus, und er bekam davon 52,6 Proc. eines klaren, harten und glänzenden Harzes.

Aus einem jungen Lärchenschwamm von Südtyrol bekam Harz bei einer Destillation keine Spur von ätherischem Oel.

Gummi und Schleim konnte Harz in dem Lärchenschwamm nicht finden, und während daher die Pilzcellulose im Polyporus officinalis eine besondere Neigung zur Harzbildung zeigt, verwandelt sie sich bei anderen Pilzen in Gummi und Schleim, und so konnte Harz z. B. selbst in 13 anderen Polyporus-Arten keine Spur von Harz erkennen.

Schliesslich theilt Harz noch eine Reihe von Eigenthümlichkeiten und Reactionen mit, welche die Pilzfadensubstanz des Lärchenschwamms besitzt.

Spermoedia Clavus. Ueber die Entstehung und Natur des Mutterkorns theilt ein Ungenannter (Aus der „Post“ im Archiv der Pharmac. CLXXXV, 143) den folgenden Versuch und dessen Erfolg mit:

„Bei einem Sammeln kryptogamischer Gewächse war es mir aufgefallen, dass ich in der Nähe des kleinen parasitischen Pilzes *Claviceps purpurea* (Jahresb. für 1858, S. 5 und f. 1861, S. 8), der sich an Gesteinen und auch an Wiesenpflanzen bildet, immer in den angrenzenden Feldern auffallend viel Mutterkorn entdeckte. Dies veranlasste mich, die Keime dieses Pilzes in eben sich öffnende Roggenblüthen zu bringen. Die Keimfäden des Pilzes umspannten als ein feines weissliches Gewebe den Fruchtknoten, drangen sogar hinein und zerstörten ihn entweder ganz oder auch theilweise, dann begannen die Fäden sich bauchig zu erweitern, bildeten in diesem Zustande einen schmierig-schleimigen, die Spitzen oft überragenden Körper, der sich dann von unten auf zum eigentlichen Mutterkorn verdichtete und verhärtete. Auf diesem Wege wurde Mutterkorn von 1 Zoll Länge und darüber künstlich erzogen. Daraus lässt sich mit Gewissheit folgern, dass sich das Mutterkorn nicht durch den Biss eines Insekts oder Wurms, nicht durch eine besondere Krankheit des Getreides erzeugt (worüber wir bekanntlich auch schon lange hinweg sind), sondern allein durch die Entwickelung des Claviceps purpurea entsteht. Es ist allerdings möglich, dass Insekten und Würmer indirect zur Entstehung des Mutterkorns dadurch beitragen, dass sie die Keime des Pilzes auf die Getraideblüthen übertragen, sie sind jedoch nicht die directe Ursache. Im Sommer 1867 erzog ich mir auf diesem künstlichen Wege sehr viel Mutterkorn.“

Der so glücklich gewesene Forscher hätte bei der Mittheilung seinen Namen wohl nicht zu verschweigen brauchen.

Zur *Nachweisung* von *Mutterkorn* im Mehl von Roggen oder Waizen hält Berlandt (Archiv der Pharmac. CLXXXII, 282) die bisher dazu angegebenen Prüfungsweisen bei gerichtlichen Aufträgen nicht hinreichend, weil sie auf physikalische Beobachtungen gegründet seyen, daher auch nicht die von Wittstein (Jahresb. für 1855, S. 9) durch Behandeln mit Kalilauge und Auffassen des Häringsgeruchs von dem dabei sich entwickelnden Propylamin, wofern es nicht gelänge, dieses allerdings thatsächlich dabei auftretende Propylamin nicht bloss durch den Geruch, sondern auch noch anderweitig einfach chemisch festzustellen. Eine solche Nachweisung hat er nun in der bekannten Zersetzung des Propylamins $= C^6H^{18}N$ durch Glühhitze zu 2 Atomen Sumpfgas ($1 = C^2H^8$) und in Blausäure $= HCy$ gefunden und der Prüfung von Wittstein in folgender Weise angeschlossen:

Er vermischte, um ein wirklich Mutterkorn enthaltendes Mehl zu haben, 90 Centigrammen Waizenmehl mit 10 Centigrammen Mutterkornpulver, rührte die Mischung in einem Kölbchen von 3 Unzen Inhalt mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat und 6

Theilen Wasser zu einem dünnen Brei an, verband das Kölbchen mit einer rechtwinkligen Röhre, an der ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr befestigt war, welches wiederum durch eine 5 Millimeter weite Glasröhre mit einem Liebigschen Kugelapparate in Verbindung stand, der mit reinem Wasser angemessen gefüllt war. Das Kölbchen mit der Mehl-Mischung wurde nun im Wasserbade $1/2$ Stunde lang erhitzt, wobei der daraus weggehende Dampf die vorher in einem Verbrennungsofen zum Rothglühen gebrachte Glasröhre durchströmen und die Verwandlungsproducte (namentlich hier die Blausäure) in dem Wasser der durch Eis und Wasser kühl gehaltenen Kugelröhre abgeben musste. Nachdem der Versuch in dieser Weise $1/2$ Stunde lang fortgesetzt worden war, wurde das Wasser mit Schwefelammonium versetzt, damit auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit ein wenig Eisenchlorid versetzt, wodurch nun die blutrothe Färbung eintrat, welche bekanntlich höchst characteristisch für Blausäure ist.

Allerdings ist hier das Auftreten von Propylamin und dadurch das Vorkommen von Mutterkorn im Mehl ungleich sicherer wie durch den Geruch dargelegt, inzwischen dürfte dabei aber wohl noch nachgewiesen werden müssen, dass unter denselben Umständen aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Mehls kein Propylamin und nachher keine Blausäure zum Vorschein kommt, ehe man aus der Blausäure sicher auf Mutterkorn schliesst. (Vrgl. auch noch eine anderweitige Ansicht darüber in dem citirten Jahresbericht.)

Schmid (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 257) hat ebenfalls Mehl und Schwarzbrod zur Untersuchung auf Mutterkorn eingesandt erhalten, dieselbe chemisch und optisch vergleichend mit reinem Mehl durchgeführt und in beiden Gegenständen auch wirklich Mutterkorn gefunden.

Das selbstbereitete reine Roggenmehl zeigte unter einem *Mikroscope* kleinere und grössere, theilweise zerplatzte Stärkekörner, das verdächtige Mehl ausserdem noch ganz deutliche Spuren von Pilzfäden, auch konnten darin noch Theile von Zellensubstanz mit anhängenden Sporen entdeckt werden, die Abschnitten von Mutterkorn völlig ähnlich aussahen. Wurde das reine Mehl unter dem Mikroscope mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so zeigte sich keine Veränderung, aber das verdächtige Mehl bekam dadurch sogleich stellenweise eine rothe Färbung.

Die *chemische* Prüfung des Mehls geschah theils nach Jacoby's Verfahren (Jahresb. für 1864 S. 15) mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, und theils mit Kalilauge und Salpetersäure. Bei Proben nach Jacoby zeigte sich sowohl beim reinen als auch bei dem verdächtigen Mehl alles so, wie derselbe angegeben hat.

Wurde nun das *reine* Mehl mit alkalischem Wasser angerührt, so entstand nur eine gelbe Färbung, die sich durch Salpetersäure nicht veränderte, bei dem verdächtigen Mehl entstand durch das alkalische Wasser auch wohl eine strohgelbe Färbung, welche dann aber durch Salpetersäure in Roth überging, gerade so, wenn das

reine Mehl mit Mutterkorn gemengt und dann in gleicher Weise geprüft wurde, und war die rothe Färbung um so intensiver, je grösser die Beimischung von Mutterkornpulver, in Folge welcher Intensität Schmid annimmt, dass das ihm übergebene Mehl 1¹/₄ bis 1¹/₂ Proc. Mutterkornpulver enthalten habe.

Bei dem *Brod* nahm Schmid a priori an, dass der Nachweis von Mutterkorn auf diesem chemischen Wege nicht gelingen werde und könne, was sich denn in der Praxis auch richtig zeigte, wogegen er den Nachweis unter einem Mikroscop genügend zu führen im Stande war. Es zeigten sich nämlich in dem verdächtigen Brode (gleichwie in einem zur Vergleichung mit Mehl und etwas Mutterkornpulver gebackenen Brode) Segmente von Körpern, welche mit Abschnitten von Mutterkorn grosse Aehnlichkeit hatten, und konnte auch jene Veränderung der Farbe durch verdünnte Schwefelsäure erkannt werden, wenn auch nicht ganz so deutlich wie bei dem Mehl.

Penicillium crustaceum. Im Jahresberichte für 1866 S. 20 habe ich über eine Abhandlung von Hallier referirt, worin derselbe die lange geheimnissvoll gebliebene Entdeckung mittheilt, wie aus den Sporen von Mucor und Penicillium unter gewissen Umständen kleine Körperchen austreten, die sich wie Schwärmer verhalten und sich zu Bacterien, Leptotrix und Hefe zu entwickeln fähig seyn sollen. Hoffmann (Botan. Zeitung XXVI, 177) gibt nun an, dass er bei seiner jahrelangen und aufmerksamen Beschäftigung mit demselben Gegenstande etwas der Art nicht habe auffinden können.

Lichenes. Flechten.

Verwerthung der Flechten zur Darstellung von Zucker. Bekanntlich enthalten die Flechten eine reichliche Menge von der ihnen eigenthümlichen und *Lichenin* genannten Stärkeform, welche sehr leicht in Zucker übergeht, was nach Berzelius auch mit der Cellulose ihres Zellengewebes leichter als mit der anderer Gewächse der Fall seyn soll.

Sternberg (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868 S. 17) hielt es daher der Mühe werth zu versuchen, ob man nicht die ungeheuren Mengen von meist ganz ungenutzt bleibenden Flechten in Schweden etc. auf die Weise verwerthen könne, dass man sie direct und in geeigneter Weise mit Schwefelsäure behandele, um dadurch nicht allein den ganzen Gehalt an Lichenin sondern auch den an Cellulose in Zucker zu verwandeln. Zu seinen Versuchen wandte er die *Cetraria islandica*, *Evernia jubata* und *Cladonia rangifera* an, und haben dieselben auch seinen Vermuthungen so völlig entsprechende Resultate ergeben, dass diese und andere Flechten wahrscheinlich einmal einen neuen und lukrativen Industriezweig begründen dürften.

Um zu erfahren, wie viel Zucker aus ihrem Gehalt an Lichenin und wie viel aus dem an Cellulose resultire, erschöpfte er die

3 Flechten mit Wasser und verwandelte das in die Abkochungen übergegangene Lichenin durch Säure in Zucker; dann bearbeitete er die Flechten direct mit Säure zur Zuckerbildung, und bestimmte in beiden Fällen die Menge des erzeugten Zuckers, um aus der Differenz die Quantität an Zucker zu erfahren, welche sich aus der Cellulose dazu erzielen lasse. Dabei bekam er aus der

	(a)	(b)	
Evernia jubata	44	73,4	Proc. Zucker
Cetraria islandica	40	72,0	„ „
Cladonia rangifera	4	68,0	„ „

Die Flechten waren dazu lufttrocken angewandt und das Resultat (a) aus dem Lichenin derselben, das Resultat (b) dagegen aus den ganzen Flechten erzielt worden. Man ersieht daraus 1) dass die Flechten eine reichliche Quelle für Zucker bieten, 2) dass die Cellulose zu dem Zucker, welcher aus dem Lichenin resultirt, einen bedeutenden Zuschuss liefert, und 3) dass die Cellulose ziemlich genau erzeugt, was die Flechten an Lichenin weniger enthalten, somit alle Flechten ein nahezu gleiches Resultat liefern. Im Durchschnitt würde man also aus den Flechten 70 Proc. Zucker hervorbringen können.

Sternberg wandte zu den Versuchen sowohl Schwefelsäure von 1,84 als auch Salzsäure von 1,165 specif. Gewicht (auf 2 Theile Flechte 1, 1/4 und 1/8 Theil) an, und fand, dass beide Säuren ungefähr gleich wirken, und dass mit der Verminderung der Säure-Quantität die Behandlung mit derselben auch ziemlich gleichen Schritt haltend verlängert werden muss, um dadurch ungefähr gleich viel Zucker zu erzielen. Wahrscheinlich kann auch die Zeit der Behandlung mit der Verminderung der Säure abgekürzt werden, wenn man die Säure anfangs nicht zu sehr verdünnt anwendet, die Flechte damit bis zu einem grützeartigen Brei kocht und dann erst Wasserdampf in denselben einströmen lässt. — Die zweckmässigste Behandlungsweise im Grossen muss also noch weiter erforscht werden.

Man kann dann aus dem erzielten Zucker-Liquidum wohl einen Traubenzuckersyrup herstellen, aber auch nach dem Filtriren durch Thierkohle behält derselbe immer noch einen herben und unangenehmen Beigeschmack. Dagegen ist dieser Zucker sehr gährungsfähig, und man kann, nach dem Sättigen der Säure in der direct erhaltenen Zuckerflüssigkeit mit Kreide, durch Gähren mit Hefe und Destilliren einen Branntwein erzielen, der eigenthümlich und sehr angenehm mandelartig riecht und schmeckt, denselben aber auch sehr leicht mit Thierkohle entfuseln.

Algae. Algen.

Chondrus crispus. Im Jahresberichte für 1865 S. 11, habe ich die Untersuchung des sogenannten *Caraghen* von Blondeau mitgetheilt, bei welcher derselbe gefunden haben wollte, dass der geléebildende Bestandtheil nicht Caragin sey, sondern ausser Koh-

lenstoff Wasserstoff und Sauerstoff auch 21,36 Procent Stickstoff und 2,51 Procent Schwefel enthalte, dass er ihn also ähnlich wie einen Proteinstoff zusammengesetzt gefunden hatte und daher

Goemin nannte. Ich habe dabei dieses Resultat sehr angezweifelt und den Wunsch ausgesprochen, dass dasselbe einer gründlichen Nachprüfung unterzogen werden möge.

Eine solche Nachprüfung haben nun Flückiger und Obermaier (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1868, S. 85) ausgeführt, und es hat sich dabei herausgestellt, dass der geléebildende Bestandtheil dieser Alge derselbe Stickstoff- und Schwefelfreie Körper ist, den wir schon lange unter dem Namen Caragin kennen. Die ganze Alge lieferte nur 1,013 Proc. Stickstoff, so dass sie nur einen anderen stickstoffhaltigen Körper in nicht bedeutender Menge enthält, und erinnern Flückiger & Obermaier dabei an die Bestimmungen des Stickstoffs von Marchand in anderen Algen, welchen derselbe in Laminaria digitata zu 1,07, in L. saccharina zu 1,75, in F. serratus zu 1,25, in F. siliquosus zu 1,8 und in F. vesiculosus zu 1,22 Proc. fand, in Folge dessen diese Algen darin mit dem Chondrus crispus sehr nahe übereinstimmen.

Bei dieser Gelegenheit haben Flückiger & Obermaier bei dem Chondrus crispus noch eine andere interessante Erfahrung gemacht, nämlich dass diese Alge 15,6 Proc. unorganische Bestandtheile enthält und in Gestalt von Asche liefert, und dass die dieselbe constituirenden Körper das aus der Alge bereitete Caragin in unveränderter Quantität begleiten, selbst wenn man es mehrere Male nach einander in Wasser löst und durch Alkohol wieder ausfällt. Es gab dann wie die Alge selbst nach dem Trocknen 15,8 Proc. Asche, welche sehr viele schwefelsaure Salze enthielt. Auch darin kommt Chondrus crispus mit anderen Algen überein (vrgl. (Jahresb. für 1865 S. 10.)

Gramineae. Gräser.

Den in den Jahresberichten für 1862 S. 8 und für 1864 S. 10 und II. Abth. S. 27 mitgetheilten Resultaten seiner Untersuchung über die Proteinstoffe des Waizens hat Ritthausen (Erdm. Journ. für pract. Chemie LXXXXIX, 439 und CII, 321) die Ergebnisse angeschlossen, welche er bei weiterer Erforschung derselben im Waizen und im Roggen zugleich mit einigen anderen Bestandtheilen derselben bekommen hat. Was die Früchte von

Triticum vulgare anbetrifft, so enthalten sie ausser dem in Wasser löslichen *Albumin* noch 4 Proteinstoffe, welche den bekannten *Waizenkleber* betreffen, und denen er jetzt, nachdem er sie vollständiger von einander getrennt und möglichst characterisirt hatte, neue Namen gibt, welche mit ihren Synonymen sind:

Glutencasein (Paracasein, Legumin, Pflanzencasein)
Glutenfibrin, (Pflanzenfibrin, Kleberfibrin)
Mucedin (Mucin)
Gliadin (Pflanzenleim, Glutin)

Was die Bereitung, Characteristick und die elementare Zusammensetzung dieser Proteinstoffe anbetrifft, so muss ich auf die Abhandlung hinweisen, weil ich mit einer ausführlichen Erörterung darüber die Grenzen der Pharmacognosie zu sehr überschreiten würde, aber hervorheben will ich hier noch, dass Ritthausen dabei zuerst bestimmt nachgewiesen zu haben glaubt, dass das schon so oft besprochene und doch immer noch problematisch gebliebene *Legumin* kein den Leguminosen ausschliesslich angehöriger Proteinstoff sey, wie man häufig erwähnt findet, sondern dass es auch in den Cerealien und vielleicht noch anderen Gewächsen vorkomme (vrgl. jedoch S. 11 den Artikel „Proteinstoffe"). Ritthausen hat ihn daher Glutencasein genannt. — Was dann ferner den *Roggen* oder die Früchte von

Secale cereale anbetrifft, so boten sie für die Untersuchung mehr Schwierigkeiten dar. Von Proteinstoffen hat er ausser Albumin nur *Glutencasein* und *Mucedin* gefunden, während Glutenfibrin und Gliadin von ihm darin nicht aufgefunden werden konnten. Er hat ferner das *Gummi* und die *Fette* in den Roggenfrüchten genauer untersucht.

Das *Gummi* nennt er Schleimgummi und scheint dasselbe eigenthümlich zu seyn. Es löst sich nur langsam in Wasser und gibt selbst mit 25 bis 30 Theilen davon eine etwas trübe dickflüssige, schwer aus dem Glase fliessende und schwer filtrirbare Lösung. Dieses Gummi war mit Alkohol aus den Früchten zugleich mit anderen Körpern ausgezogen worden, aber nach seiner Isolirung war es nicht ganz vollständig darin wieder löslich zu einer schleimigen und schwer filtrirbaren Flüssigkeit. Die Lösung dieses Gummis wird durch Bleizucker, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt, aber Kupfervitriol und Kali geben darin einen voluminösen hellblauen, im überschüssigen Kali nicht löslichen Niederschlag. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen dieses Gummi nur theilweise auf. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in einen schwer krystallisirbaren und nach Rechts drehenden Zucker, den er *Dextrose* nennt. Bei der Analyse wurde es nach der Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zusammengesetzt gefunden.

In dem *Fett* fand Ritthausen *Elain*, *Palmitin* und, bisher wohl kaum vermuthet, auch *Cholesterin*. Die beiden letzten Fette kommen darin nur in sehr geringer Menge vor. Ausserdem kam Ritthausen auch noch einem anderen festen Fett auf die Spur, ohne dasselbe bestimmen zu können, aber Stearin konnte darin durchaus nicht erkannt werden.

Das *Cholesterin*, was Berthelot den Alkoholen angereiht hat (Jahresb. für 1861 S. 196) scheint im Pflanzenreich ziemlich verbreitet vorzukommen und bei Pflanzenanalysen daher mehr, wie bisher, beachtet werden zu müssen. So fand es zunächst Benecke (Jahresb. für 1862 S. 191 und II. Abth. 35) in Erbsen und im Olivenöl; Fröhde & Sorauer (Jahresb. für 1867 S. 95) wollen

es in den Möhren gefunden haben (was jedoch Husemann in Abrede stellt), und Lintner (Buchn. N. Repert. XVII, 279) hat es in Folge der Angaben von Ritthausen auch in der *Gerste* oder den Früchten von

Hordeum vulgare gesucht und darin factisch nachgewiesen (aber wenn Lintner dabei angibt, dass Ritthausen das Cholesterin auch im Waizen gefunden habe, so finde ich in dessen Abhandlungen darüber nichts erwähnt). Dieses *Cholesterin* hat demnach Hanamann (Jahresb. für 1863 S. 12) bei seiner Untersuchung des Gerstenfetts übersehen, was leicht erklärlich ist, weil damals keine Veranlassung vorlag, die geringfügige Menge desselben besonders zu suchen.

Irideae. Irideen.

Crocus sativus. Ueber die Bestandtheile des *Safrans* ist von Weiss (Journ. für pract. Chem. CI, 65) eine sehr aufklärende Untersuchung ausgeführt worden, indem es sich dabei herausgestellt hat, dass 1) der rothe Farbstoff des Safrans, welcher bis 1862 *Polychroit* und dann vor 6 Jahren von Rochleder (Jahresb. für 1862, S. 11) *Crocin* genannt wurde, ein ganz eigenthümliches Glucosid ist, was noch niemals rein dargestellt worden war und dessen völlige Reindarstellung auch Weiss nicht glückte, 2) dass sich dasselbe durch Säuren in Zucker, in ein flüssiges Oel und in einen neuen rothen Farbstoff spaltet, 3) dass der Safran nur eine höchst geringe Menge von einem fertig gebildeten flüchtigen Oel und Zucker enthält, 3) dass dieses freie Oel höchst wahrscheinlich dasselbe ist, als welches bei der erwähnten Spaltung des Polychroits auftritt, und dass demnach der geringe Gehalt des Safrans an freiem flüchtigen Oele und an Zucker von einer schon natürlich in dem Safran vorgegangenen geringfügigen Spaltung des Polychroits herrührt, und 5) dass der Polychroit, wie er bisher aus dem Safran dargestellt worden war und, wie rein man ihn daraus auch zu isoliren strebte, doch immer wenigstens einen Gehalt von bereits daraus durch Abspaltung resultirten neuen Farbstoff beigemengt enthält. Für das natürliche Glucosid behält Weiss den Namen *Polychroit* bei, während er den daraus durch Abspaltung resultirenden Farbstoff *Crocin* nennt, welcher demnach das *Crocetin* von Rochleder betreffen müsste, was aber weiter unten als wahrscheinlich unrichtig hervortritt.

Diese Resultate weichen offenbar von denen seiner Vorgänger sehr ab, und sie erklären es vortrefflich, warum der Safran, wie schon Lagrange und Vogel 1812 zeigten, bei einer auch noch so oft wiederholten Destillation mit Wasser nur sehr wenig, aber, wie Henry 1821 nachwies, unverhältnissmässig viel mehr Oel liefert, wenn man ihn mit Kali enthaltendem Wasser destillirt, ohnstreitig weil das Kali dieselbe Spaltung des Polychroits bewirkt, wie Säuren.

Zunächst handelte es sich daher um eine Isolirungsweise des Polychroits aus dem Safran, bei welcher er möglichst frei von anderen fremden Stoffen und nicht weiter chemisch verwandelt, als er es natürlich schon ist, erhalten wird. Auf folgende Weise hat Weiss das Letztere wohl vollständig, aber das Erstere nicht ganz vollkommen erreicht:

Er behandelte den bei +100° getrockneten Safran zuvörderst in einem Mohr'schen Extractions-Apparate deplacirend mit Aether bis zur Erschöpfung, wodurch ätherisches Oel, Wachs, Fette und einige andere darin lösliche unwesentliche Bestandtheile daraus entfernt wurden. Aus dem so mit Aether extrahirten Safran zog Wasser dann den Polychroit, das Crocin, Zucker, Arabin, Bassorin und unorganische Salze aus, und aus dem filtrirten concentrirten Auszuge schied absoluter Alkohol die letzteren Körper insoweit ab, dass die davon abgeschiedene Flüssigkeit ausser Polychroit und Crocin nur noch einen Theil des Zuckers und der Salze enthielt, und Aether daraus den Farbestoff anscheinend rein ausfällte.

Die durch den Aether bewirkte Ausscheidung war eine schön orangerothe, völlig durchsichtige und honigdicke Masse, welche über Schwefelsäure zu einem glasglänzenden, schön rubinrothen, brüchigen Körper austrocknete, der aus der Luft begierig wieder Wasser anzog und damit zerfloss. Derselbe war geruchlos, von süsslichen Geschmack, in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol kaum etwas mit weingelber Farbe löslich, und absoluter Alkohol entzog der honigdicken Masse selbst so viel Wasser, dass sie hart und schwer pulverisirbar wurde. Aether löste ihn gar nicht auf. An der Luft veränderte er sich nicht weiter, als dass er zerfloss, auch wurde er nicht sichtbar durch schweflige Säure verändert, aber Schwefelwasserstoff färbte die orangerothe Lösung desselben in Wasser dunkler bis gelbbraun, während sie durch Chlor augenblicklich entfärbt wurde. Beim Erhitzen auf Platinblech wurde er zunächst dunkler und sehr glänzend, dann unter Aufblähen mit Entwickelung von gelben Dämpfen und dem characteristischen Geruch nach Caramel verkohlt, worauf die Kohle mit Zurücklassung einer sehr geringen Menge von kohlensaurem Alkali verglimmte.

Nun versuchte Weiss, den sich durch das letztere Verhalten kund gebenden höchst geringen Gehalt an Zucker und Salzen aus dem Präparat zu entfernen, was aber in keiner Weise befriedigend zu erreichen stand, selbst nicht durch Einführung in schwer- oder unlösliche Verbindungen und Auswaschen jener Beimischungen mit Wasser. Kohle und Pflanzenfaser nahmen den Farbstoff wohl auf, aber nach dem Auswaschen konnte derselbe nicht unverändert daraus wieder ausgezogen werden; ebenso nahmen kohlensaure Talkerde und basisch-phosphorsaure Kalkerde den Farbstoff wohl auf, aber so lose gebunden, dass er durch Wasser daraus wieder weggeführt wurde, ehe der Zucker und die Salze ausgewaschen waren; fester wurde der Farbstoff zwar von Thonerdehydrat gebunden, so dass er nach dem völligen Auswaschen des Zuckers und der Salze

noch grösstentheils davon gebunden blieb, aber nun konnte er weder rein noch unverändert davon wieder abgeschieden erhalten werden, indem Wasser und Alkohol beim Kochen nur wenig Thonerde haltigen Farbstoff davon auflösten, und Säuren eine Spaltung des Polychroits bewirkten. Wäre aber auch die Abscheidung des Zuckers und der Salze gelungen, so würde damit doch noch nicht viel gewonnen gewesen seyn, indem der davon getrennte Farbstoff offenbar doch nur ein Gemenge von dem primären Polychroit mit mehr oder weniger Crocin als Spaltungsproduct davon seyn konnte, deren Eigenschaften so zusammenfallen, dass an eine völlige Scheidung derselben vielleicht nicht zu denken seyn dürfte, in Folge dessen noch Niemand den reinen Polychroit in Händen gehabt haben kann, noch wird haben können, und Weiss hat daher seine weitere Erforschung auf die völlige Spaltung des Crocin-haltigen Polychroits und auf die Producte gerichtet.

Zu diesem Endzweck wurde das im Vorhergehenden characterisirte honigdicke (noch Zucker und Salze enthaltende) Farbstoff-Gemisch in Wasser gelöst, die Lösung in einer Retorte mit Vorlage erhitzt und vorsichtig nach und nach mit nur so vieler verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur völligen Spaltung gerade erforderlich war, weil eine grössere Menge von der Säure sonst leicht secundäre und braun färbende Körper hervorbrachte, die sich dann kaum oder nur sehr schwer von den primären Spaltungsproducten entfernen liessen. Wie dieselben gewonnen wurden, ist nicht speciell angeführt worden, kann aber wohl aus ihren Verhältnissen gefolgert werden. Als nächste Derivate wurden nämlich gefunden:

a. *Crocin* oder das fragliche Crocetin von Rochleder wurde bei der Spaltung offenbar abgeschieden erhalten und dann durch Auswaschen gereinigt. Es bildete ein schön rothes Pulver, entwickelte beim Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure keinen Geruch nach flüchtigem Oel mehr, löste sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol und wurde durch Aether daraus wieder abgeschieden. Von Wasser wurde es nur wenig aufgelöst, dagegen leicht und mit hellgelber Farbe in Alkalien, aus denen es sich durch Säuren in purpurrothen Flocken wieder abschied. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wurde es unter Entwickelung eigenthümlich stechend und scharf riechender Dämpfe zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure riefen damit dieselben Färbungen hervor, wie mit dem Polychroit: die *erstere* färbte es nämlich zunächst tief blau, dann violett und zuletzt braun, die *letztere* dagegen zuerst grün, dann gelb und zuletzt braun. Von verdünnter Salpetersäure wurde es zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst welche keine Oxalsäure enthielt. Durch Chlor wurde es entfärbt dagegen nicht durch schweflige Säure. Beim Erhitzen auf Platinblech verhielt es sich ähnlich wie der Polychroit, aber es verkohlte ohne den Geruch nach Caramel.

Bei 3 Elementar-Analysen bekam Weiss Resultate, welche sehr gut unter sich und mit der von ihm dafür berechneten For-

mel $C^{32}H^{36}O^{12}$ übereinstimmen, die zufolge einer dargestellten und analysirten Bleioxyd-Verbindung = $C^{32}H^{34}O^{11} + \dot{P}b$ in $C^{32}H^{34}O^{11} + \dot{H}$ umzusetzen seyn würde.

Einige Male bekam Weiss auch aus der Flüssigkeit, woraus Aether den Polychroit abgeschieden hatte, noch einen andern rothen Körper, der als ein zweites Hydrat von Crocin betrachtet werden kann, indem er sich nach der Formel $C^{32}H^{38}O^{13} = C^{32}H^{34}O^{11} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt zeigte, und womit auch seine Verhältnisse in so weit, als sie die geringe Menge desselben zu prüfen gestatteten, gut stimmten. Ferner

b. *Flüchtiges Oel*, welches ohnstreitig bei der Abspaltung mit Wasser überdestillirt erhalten wurde. Dasselbe war gelb, sehr beweglich, roch stark und im hohen Grade dem Safran völlig gleich aromatisch, siedete zwischen +208 und 210°, war im Wasser nicht auflöslich, dagegen mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischbar, zersetzte sich allmälig in Berührung mit Wasser auf die Weise, dass die Oeltropfen bis auf eine weisse leere Hülle verschwanden und das Wasser sauer wurde. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Kali in Wasser wurde es unter Entwickelung stechender Dämpfe zersetzt und mit einer Lösung davon in Alkohol verharzt. Es reducirte eine Silberlösung, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak sehr rasch, erzeugte mit zweifach schwefligsauren Alkalien keine Verbindung, vereinigte sich aber unter Braunfärbung mit Jod, wenn man es mit einer Kaliumbijodidlösung schüttelte. Wie alle flüchtigen Oele scheint auch dieses Oel leicht Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren.

Bei der Elementar-Analyse dieses Oels wurden Zahlenwerthe erhalten, die mit der von Weiss dafür berechneten Formel $C^{20}H^{28}O^{2}$ gut übereinstimmen.

Das Oel, welches der Safran schon natürlich enthält, beträgt so wenig, dass Weiss aus 1 Pfund Safran durch Destillation mit Wasser nicht so viel bekam, um eine Elementar-Analyse damit ausführen zu können. Inzwischen zeigte es die Eigenschaften des eben beschriebenen, durch Abspaltung von dem Polychroit erhaltenen Oels, in so weit sie damit vergleichend geprüft werden konnten, so vollkommen, dass es ohne Zweifel als dasselbe Oel betrachtet werden kann, welches sich in dem Safran aus einem entsprechenden Theil des Polychroits schon natürlich abgespalten hatte. Und

c. *Zucker*, für welchen Weiss die Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ annimmt, um damit die complexe Zusammensetzung des Polychroits zu äquilibriren. Dieser Zucker reducirt die Fehling'sche Kupferlösung, und nach der Menge des reducirten Kupfers hat Weiss die Quantität des bei der Spaltung des Polychroits auftretenden Zuckers berechnet. Da Weiss nun aber diesen Zucker nicht weiter erforscht und für wahren Traubenzucker genommen zu haben scheint, so erscheint die von ihm damit äquilibrirte Zusammensetzung des Polychroits bis auf Weiteres noch etwas fraglich, nicht wegen der für den Zucker angenommenen Formel, indem diese dieselbe ist

welche Rochleder (Jahresb. für 1862 S. 11) dafür aufstellte, sondern wegen der Angabe desselben, dass er nur halb so viel Kupfer reducire, wie Traubenzucker, in Folge dessen man ihn schon früher Crocinzucker nannte und Rochleder ihn in Gardeniazucker umtaufte, weil er gefunden zu haben angibt, dass der Farbstoff in den Früchten der Gardenia grandiflora mit dem damals noch Crocin genannten Polychroit des Safrans völlig identisch sey.

Weiss äquilibrirt nämlich die gefundene Menge von Zucker mit der Zusammensetzung seines Crocins und des flüchtigen Oels in der Weise, dass der Polychroit als eine Combination von 2 Atomen Crocin (1 = $C^{32}H^{36}O^{12}$), 1 Atom des flüchtigen Oels = $C^{20}H^{28}O^{2}$, 1 Atom Zucker = $C^{12}H^{24}O^{12}$ und 2 Atomen Wasser (1 = $H^{2}O$), mithin nach der gemeinschaftlichen Formel $C^{96}H^{120}O^{36}$ zusammengesetzt angesehen werden soll. Waren nun Rochleder's Angaben richtig, so musste in die letztere gerade doppelt so viel Zucker aufgenommen werden, dieselbe daher eine wesentliche und noch mehrere Ermittelungen voraussetzende Berichtigung erfahren.

Inzwischen kann sowohl Weiss als auch Rochleder richtig beobachtet und beurtheilt haben, wenn man annimmt, dass der Farbstoff in den Früchten der Gardenia grandiflora ein ganz anderer sey, wie der in dem Safran, und daher Rochleder's Namen Crocin und Crocetin in Gardenin und Gardenetin verändert werden müssten, wie solches ja auch keinem Zweifel mehr zu unterliegen scheint, weil Rochleder's Formeln für sein Crocin und Crocetin mit denen von Weiss für dessen Polychroit und Crocin in keiner Weise harmoniren, und vor allem weil Rochleder bei der Spaltung seines Crocins nur Crocetin und Zucker erhielt, während Weiss bei der Spaltung seines Polychroits ausser Crocin und Zucker auch reichlich ein flüchtiges Oel bekam.

Vielleicht dürften beide Chemiker noch einmal Veranlassung finden, diese Unsicherheit völlig zu beseitigen.

Verfälschungen des Safrans. Der hohe Preis, auf welchen der *Safran* in den letzten Jahren gestiegen ist, scheint immer mehr Fälscher hervorzulocken und auf neue Täuschungen sinnen zu lassen. Nachdem ich im Jahresberichte für 1866 S. 32 über eine neue arge Verfälschung des Safrans mit den Staubgefässen wahrscheinlich der Safranpflanze selbst berichtet hatte, habe ich jetzt wieder über eine so perfide Betrügerei zu berichten, wie sie wohl nicht leicht Jemand ahnen dürfte, und welche jetzt Caroz (Journ. de Ch. méd. 5. Ser. IV, 202) sehr schön zur allgemeinen Kenntniss und Beachtung bringt.

Ein schlauer Speculant ist nämlich auf den Gedanken gekommen, aus einer Art *Carex*, vielleicht Carex pulicaris oder Carex capillaris, ein dem ächten Safran höchst täuschend ähnliches Product auf folgende Weise zu erzielen:

Der Same dieser Carex-Art wird auf ein geeignetes Stück Land gesäet und dieses 1 bis 2 Centimeter hoch unter Wasser gesetzt, unter welchem darauf die hervorkommenden jungen Pflänzchen einen dicht gedrängten Rasenteppich bilden, und haben sich

dieselben bis zu einer Höhe von einigen Centimetern entwickelt, so lässt man das Wasser abfliessen, um die jungen Triebe sorgfältig einzusammeln und zu trocknen. Diese Triebe haben manche Aehnlichkeit mit den ächten Narben von Safran, aber sie sind fast farblos; nun wird vom echten Safran eine Tinctur in der Art hergestellt, dass derselbe dadurch noch hellroth bleibt, und die Tinctur zum Färben der Carex-Triebe gebraucht, worauf man sie mit dem halb extrahirten Safran mischt und trocknet.

Ein solches Präparat war von einem Tyroler auf die Ausstellung in Paris gebracht worden (!) und hatten Caroz und mehrere seiner Collegen ganz arglos davon eingekauft, bis Caroz den Betrug erkannte und die Quelle davon erforschte.

Das Verhältniss von echten (aber halb extrahirten) Safrannarben und den gefärbten Carex-Trieben fand Caroz bei einer genauen Zählung wie 14 zu 86, so dass die ersteren nur etwa $1/6$ von der ganzen Mischung ausmachten, und das Product sich eben so sinnreich als lucrativ herausstellte.

Zur Erkennnng dieses Betrugs wendet man ein Mikroscop an, unter welchem die wirklichen Safrannarben und daneben die viel zahlreicheren beigemengten Carex-Pflänzchen leicht erkannt werden, welche letzteren unten noch scheidenartig den Samenlappen einschliessen, der schwach zu 2 Lappen ausgehöhlt erscheint, während sie unter einer Loupe den wahren Safrannarben so höchst ähnlich aussahen, dass sich Caroz beim Einkauf dadurch hatte täuschen lassen, wiewohl der niedrige Preis, wie Caroz selbst bekennt, einiges Misstrauen hätte erregen können.

Ferrand bemerkt (am angef. O. S. 205) dazu, dass dieser Safran sich auch dem nackten Auge schon verdächtig mache. Derselbe besitzt nämlich in Folge einer körnigen Efflorescenz ein mattes angelaufenes Ansehen, eine bräunliche, weniger purpurrothe Farbe, ist gleichförmig und wenn man auch sparsam einige gelbe Fäden darin erblickt, so zeigt er nicht die zahlreichen gelben Griffelfäden, wie der gewöhnliche Safran. Er fühlt sich rauh und, wie wenn Holzfasern darunter wären, derber an wie gewöhnlicher Safran. Endlich so ist er auch schwach mit einem fetten Oel imprägnirt, in Folge dessen er allmälig das Papier, worin man ihn eingeschlossen hat, fettig macht, hineingebracht, um ihn lange Zeit gegen ein verändertes Ansehen zu bewahren.

Auf diesen Safran muss demnach von jetzt an allerwärts ernstlich gefahndet werden.

Nachdem der Safran schon so häufig mit Honig imprägnirt aus Spanien etc. in den Handel gekommen ist, hat Martin (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIV, 132) ihn auch mit Rohrzucker oder dem Zucker verfälscht befunden, welcher in dem Saft des Zuckerahorns und in dem Necktar der Cactus-Arten vorkommt, wovon er sich durch ein Polarimeter-Instrument überzeugte. Die anderswo häufig genug ausgeübte Verfälschung mit Honig (man gebraucht dazu bekanntlich auch eingedickten Melonen- und Aprikosensaft) erklärt Martin wohl ganz richtig dahin, dass der Safran dann nicht aus-

trockne und an Gewicht verliere, abgesehen von der lukrativen Gewichtsvermehrung. Will man den Zucker quantitativ bestimmen, so zieht man eine gewogene Menge von Safran mit Wasser aus, setzt den Auszug mit Hefe in Gährung und berechnet den Zucker nach den dabei entstehenden Quantitäten von Kohlensäure und Alkohol.

Schwieriger ist es, pulverisirten Safran auf Verfälschungen zu prüfen, und dazu räth Martin, aus dem Safranpulver vergleichend mit einem anerkannt echten Safranpulver einen Auszug mit der 250fachen Menge Wasser zu machen und die Intensität der Farbe beider Auszüge zu beurtheilen. Man lässt die beiden Pulver mit dem Wasser unter öfterem Durchschütteln etwa 8 Stunden lang stehen und filtrirt: das Filtrat des echten Safranpulvers ist dann stärker gefärbt, wie das von dem verfälschten. Da dieses Resultat aber, wie leicht einzusehen, sehr illusorisch seyn kann, so muss das extrahirte und verdächtig gewordene Pulver getrocknet und unter einem Mikroscop untersucht werden, um so weit wie möglich fremde Substanzen zu beobachten. — Damit erscheint mir die Prüfung eines Safranpulvers aber doch noch nicht völlig erschöpft, und sollte eigentlich Niemand pulverisirten Safran kaufen.

Asphodeleae. Asphodeleen.

Aloe. Unter dem Namen *Zanzibar-Aloe* hat Henkel (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 27) eine neue Drogue von Hanbury erhalten und in folgender Art beschrieben:

Auf den ersten Blick sieht sie einer hellen Resina burgundica ähnlich. Auf dem Bruch ist sie muschelig, glasglänzend, fast völlig durchscheinend, und rein goldgelb gefärbt. Unter einem Mikroscop erscheint sie fast ganz aus Krystallen von Aloin zu bestehen, während ihr Ansehen zu der Annahme berechtigen würde, sie für eine glänzende Aloe mit amorphem Aloin zu erklären. Von der bisher bekannten Zanzibar-Aloe ist sie also wesentlich verschieden, aber über ihren Ursprung, über die Bereitungsweise und Zeit der Ankunft in Europa konnte Henkel noch nichts erfahren.

Wie wenig socotorinische oder arabische Aloe in England überhaupt noch gebraucht wird, ergibt eine statistische Nachweisung aus einer authentischen Quelle (Report of the external commerce oft the presidency of Bombay) von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1868, S. 313), nach welcher im Jahr 1866 in England 75,800 Pfund Barbados-Aloe und 791,500 Pfund Cap-Aloe eingeführt wurden, dagegen im Rechnungsjahr vom 1. April 1866 bis 31. März 1867 nur 600 Centner (à 50,802 Kilogramm) Aloe im Werthe von 6490 Rupien (10 = 1 Pfd. Sterling) vom rothen Meere und von Aden in Bombay eingeführt und davon nur 267 Centner wieder nach England ausgeführt worden sind (wovon wiederum auch wohl der grösste Theil von da nach Deutschland etc. weiter befördert worden seyn dürfte).

Veratreae. Veratreen.

Veratrum frigidum Schltdhl. (Helonias frigida Lindl.; Stenanthium frigidum *Kunth;* Zigadaenus frigidus N. v. Es.). Der Knollstock dieser Veratree (*Cebolleja* und *Cebadilla* der Eingeborenen an der mexikanischen Küste des stillen Meeres):

Cormus Veratri frigidi s. *Stenanthii frigidi* ist von Henkel (N. Jahrb. der Pharmac. XXIX, 23) pharmacognostisch beschrieben worden, nach Exemplaren und Nachrichten vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara der vereinigten mexikanischen Staaten), welche ihm durch Dr. Vorwerk dazu eingesandt worden waren.

Die Pflanze kommt in grosser Menge auf den Gebirgsprärien der Sierra Madre in einer Seehöhe von 8 bis 12000 Fuss vor.

Die Knollstöcke sind 5,5 bis 6 C.-M. lang, am obersten Ende etwa 2,5 C.-M. im Durchmesser stark und mit einem dicht gedrängten Schopf von Blattscheiden und Blättern gekrönt, deren innerste eine Keimknospe einschliesst. Ringsum ist der Knollstock von sehr spärlich befaserten, 3 bis 5 Linien dicken Nebenwurzeln besetzt, welche 12 bis 14 C.-M. lang sind, eine gelbbraune Farbe haben, und der Länge nach stark gefurcht und gerunzelt sind. Entfernt man die Nebenwurzeln, so zeigt der Knollstock auf seiner Oberfläche eine etwas dunklere Farbe; er ist quergeringelt, längsfurchig, am unteren Ende etwas verdünnt und vermodert. Auf dem Querschnitt ist er graugelblich; die etwa 1 bis $1^1/_2$ Linie dicke Rindensubstanz wird durch eine deutliche Cambiallinie von dem etwas dunkler gefärbten Holzkörper getrennt, und im letzteren bemerkt man nach aussen gedrängter geordnete, dunklere Gefässbündel, welche nach innen unregelmässig geschlängelt verlaufen. Auch dicht unter der Aussenrinde zeigt sich ein weiter Kreis entfernt stehender Gefässbündel. Die Zellen der Kernscheide sind porös, stark nach innen verdickt und daher mit einem kleinen Lumen versehen; an sie legen sich zierliche Treppengefässe. Die Zellen des Parenchyms enthalten viele Stärke und Raphiden von oxalsaurem Kalk. Der Knollstock ist geruchlos, schmeckt anhaltend und scharf bitter. — Er stimmt somit fast ganz mit dem officinellen Knollstock von

Veratrum album überein, nur zeigen die Zellen der Kernscheide nicht die eigenthümliche halbmondförmig gebogene Gestalt des letzteren, und habe ich ihn hier aufgeführt, weil er für diesen vorkommen könnte, indem Schaffner beabsichtigt, die Einsammlung und Exportation desselben nach Europa ins Leben zu rufen, da er so reich an Veratrin seyn soll, dass er hier für die Bereitung desselben vortheilhafter verwandt werden könnte, als der jezt dazu dienende, immer seltener und theurer werdende Same von

Sabadilla officinalis Brandt, aus welchem Grunde auch seine Verwendung für den Knollstock von Veratrum album kaum zu beanstanden seyn dürfte.

In Betreff dieses Sabadillsamens berichtet Schaffner auch noch, dass er in der Gegend von Veracruz wohl von der Sabadilla officinalis, dagegen im Innern von Mexico von der

Xerophyllum Sabadilla Don. (Veratrum Sabadilla Retz eingesammelt werde, und dass betrügerischer Weise auch die Früchte von Arten der Gattungen *Pentstemon* (Pentastemon?) und Chelone (aus der Familie der Scrophularineen) dafür zum Verkauf gebracht würden (vergl. Jahresb. für 1844 S. 29 und für 1866 S. 39), welche letzteren bei uns noch nicht beobachtet worden sind.

Asparagineae. Asparagineen.

Dracaena Draco. Das sehr merkwürdige und vielleicht mehr als 6000 Jahre alte Exemplar des Drachenbaums in dem Garten von Sauzal auf Teneriffa, dessen interessante Schilderung von Schacht ich im Jahresberichte für 1859 S. 13 referirte, ist am Ende des Jahrs 1867 durch Sturm gänzlich zerstört worden, was von Allen, welche den riesigen Greis jemals zu sehen Gelegenheit hatten, ganz besonders bedauert werden wird. Eine speciellere Beschreibung des Hergangs wird im „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 291“ gegeben.

Palmae. Palmen.

Sagus s. *Metroxylon.* Ueber die *Sagopalmen*, welche insbesondere auf den Amboinen, aber auch auf Borneo, der Westküste von Sumatra und auf Java zur Gewinnung von *Sagomehl* (Stärke) und *Sago* in Körnern verwandt werden, und über die Fabrikationsweise und Ursachen der Verschiedenheit des letzteren theilt Maier, Laborant im Laboratorium zu Weltevreden auf Java (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1868 p. 296) sehr aufklärende Nachrichten mit.

Nach dem früheren Beamten De Fretes, der in Ambon geboren und mit der Flora auf den Molukken sehr vertraut ist, wird das Sagomehl dort aus dem Mark der folgenden Sagus- oder Metroxylon-Arten gewonnen:

Metroxylon Rumphii (dort *Sago-toenie* genannt).
Metroxylon Sagus (dort *Sago-molut* oder *perampuan* genannt).
Metroxylon micracanthum (dort *Sago-doeri-rotan* genannt).
Metroxylon silvestre (dort *Sago-ihoer* genannt).
Metroxylon longispinum (dort *Sago-makanaroe* genannt).
Metroxylon ? (dort *Sago baboea* oder *Sago-doeri* genannt. Scheint eine Spielart von M. longispinum zu seyn und nur auf Klein Ceram und Boero vorzukommen.
Metroxylon filare (häufig auf Gross Ceram und auf Boero und dort *Sago-oetan* genannt).

Alle diese Palmen besitzen ein stärkereiches röthliches Mark in ihren Stämmen, und die Eingeborenen bereiten daraus 3 Sorten Sagomehl, von denen eine weiss ist und zur Bereitung einer

Papeda genannten Speise dient, die beiden anderen dagegen gefärbt sind und zur Fabrikation von Sagokörnern und Sagobrod verwandt werden.

Die durch gehöriges Schlämmen und Waschen aus dem Mark gewonnene Stärke ist von allen diesen Palmen farblos, mit Ausnahme der von M. silvestre, welche stets hellroth gefärbt bleibt. Wird jedoch die noch unreine und feuchte Stärke ein Monat lang in Bambusröhren verwahrt und dann an der Luft getrocknet, so bekommt die von den 3 letzteren Metroxylon-Arten ebenfalls eine hellrothe Farbe, während die von den 3 ersteren Metroxylon-Arten auch bei dieser Behandlung weiss bleiben.

Der rothe Farbstoff des Marks der Sagopalmen ist in Wasser löslich und theilt sich daher dem Wasser mit, womit man die Stärke wäscht, in Folge dessen das Wasser davon violettroth abläuft, welche Farbe es aber in einer verschlossenen Flasche im Lichte allmälig wieder verliert.

Einige Sorten Sagomehl, namentlich die, welche auf Boero, Manipa, Amblauw und Ceram gewonnen werden, haben eine schmutzige oder weissblaue Farbe, welche zweierlei Ursachen zugeschrieben wird, nämlich *zunächst* dem Wasser, mit welchem die Stärke gewaschen wird, und welches auf jenen Amboina-Inseln selten Flusswasser seyn soll, indem man die in den dortigen morastigen Palmwäldern vorkommenden stehenden Wasser zu dem Waschen benutzt, welches durch die darin faulenden Pflanzenstoffe dunkel gefärbt ist, *dann* aber auch der Gewohnheit auf jenen Inseln, dass man das ausgeschlämmte Sagomehl in einer viereckigen und in dem feuchten Boden der Gebirge ausgestochenen Grube sich erst ein Monat lang ansammeln lässt, bevor man es austrocknet.

Das weniger appetitlich aussehende Sagomehl wird zuweilen vor seiner Bearbeitung zu Körnersago mit dem Saft der reifen Früchte von Basella cordifolia oder der jungen Blätter von Tactonia grandis gefärbt, wodurch die Körner die sehr beliebte Farbe bekommen, welche wie angeführt das Sagomehl von Metroxylon silvestre stets besitzt. Ohne diese Färbung bekommen die Körner eine bläulichgraue Farbe.

Bleibt das aus den Palmstämmen genommene Mark mehrere Tage lang stehen, ehe man die Stärke daraus ausschlämmt, so erhält man daraus ein schmutzig gelbes, stark nach Essig riechendes Sagomehl.

Nur durch anhaltendes Auswaschen des Sagomehls erhält man endlich eine rein weisse Stärke, die sich zur Bereitung von weisser Perlsago eignet.

Den meisten Eingeborenen auf den Amboinen ist das Sagomehl ein Haupt-Nahrungsstoff, dem sie aber, je nachdem sich ihnen die Gelegenheit dazu darbietet, auch noch Reis, Mais, Cocosnüsse, Canarienkerne (von Canarium commune), Erdnüsse und Baumfrüchte (vor Allem Pisange) so wie auch etwas Fisch oder Fleisch zusetzen, und um den Nahrungswerth der erwähn-

ten 3 Sorten Sagomehl (weissen, rothen und blauen) kennen zu lernen, so hat Maier sie einer chemischen Untersuchung unterworfen und gefunden in dem

	weissen	rothen	blauen
Stärke, Fett etc.	79,8833	78,065	78,157
Proteinstoffe	3,7497	2,574	2,451
Wasser	16,1440	18,834	18,474
Aschenbestandtheile	0,2230	0,527	0,940,

woraus er den wohl richtigen Schluss zieht, dass das Sagomehl zu den schlechtesten Ernährungsstoffen gehöre, zumal schon der Reiss eine viel grössere Menge (6,5 bis 11,5 Proc.) Proteinstoffe enthalte.

Nach Teijsmann liefern alle Sagopalmen einen guten Sago, Myroxylon filare jedoch nur wenig und schlecht.

Maier hat endlich die 3 Sorten von Sagomehl einzeln noch genauer charakterisirt:

Das *weisse* Sagomehl ist ein gleichförmig weisses, ziemlich trockenes, geruch- und geschmackloses Pulver, dessen Körnchen bei einer 280fachen Vergrösserung unter einem Mikroskop eine länglichrunde oder mehr runde, und zuweilen helmförmige Gestalt besitzen, einige auch einem Becher ohne Fuss ähnlich aussehen. Bei durchfallendem Lichte sind die Körnchen klar oder doch sehr durchscheinend.

Das *rothe* Sagomehl ist feucht, lehmig, riecht nach Essig und gibt beim Trocknen an der Luft ein ziemlich geruchloses, homogenes Pulver. Unter einem Mikroskop bei 280facher Vergrösserung erkennt man dieselben Stärkekörner, wie in dem weissen Sagomehl; dieselben sind weiss, durchscheinend und von derselben Form, aber fleischiger und theilweise zerrissen, und zwischen denselben erkennt man rothe Häutchen, die an verschiedenen Stellen ein Zellgewebe ausweisen und daher aus einer Pflanzensubstanz bestehen. Diese Häutchen sind es nun, welche dieser Sorte von Sagomehl die ziemlich gleichförmige röthliche Farbe ertheilen.

Das *blaue* Sagomehl ist, gleichwie das vorhergehende, feucht und lehmig, so wie es auch nach Essig riecht. Durch Trocknen an der Luft erhält man davon ein geruchloses, bläuliches oder etwas grünliches Pulver, worin unter einem Mikroskop dieselben Stärkekörner, wie in dem weissen Stärkmehl erkannt werden; dieselben sind weiss, ziemlich durchscheinend, und ziemlich gleichförmig untermengt mit kleinen, blauen Häutchen.

Scitamineae. Scitamineen.

Maranta arundinacea. Zur Gewinnung der *Maranta-Stärke* (Arrow Root) ist, wie Wimmel (Hamburger Gewerbeblatt 1868 Nr. 14) mittheilt, diese bekanntlich auf Surinam einheimische und schon lange von da mit mehr oder weniger Glück auf viele andere westindische Inseln verpflanzte und angebaute Scitaminee

nun auch in der neuesten Zeit von einigen deutschen Colonisten in der Colonie Dona Francisca in Brasilien zu acclimatisiren gesucht worden, und zwar mit einem Erfolg, dass das Handlungshaus Becker & Frank in Hamburg bereits eine Sendung von der dort aus den Ausläufern dieser Scitaminee bereiteten Stärke erhalten hat, welche den vielen bekannten westindischen Arten eine neue echte zufügt, die wir

Brasilianische Marantastärke nennen können, weil sie von nun an wohl öfterer in unseren Handel kommen dürfte, und nach den Mittheilungen darüber von Wimmel auch so schön und zulässig auftritt, dass sie selbst den geachteten Arten von Bermuda und St. Vincent (Jahresb. für 1863 S. 16) eine starke Concurrenz zu machen fähig ist, zumal sich auch der Preis nicht höher wie der für diese stellt.

Ich habe jenen Namen gewählt, um diese echte Marantastärke nicht mit dem sogenannten

Brasilianischen Arrow-Root zu verwechseln, womit die Stärke aus der Wurzel von Manihot utilissima und Aipi (Jahresb. für 1861 S. 69) verstanden wird, und welche nach Wimmel bisher sehr häufig für ächte Marantastärke ange- und verkauft worden seyn soll (Jahresb. für 1865 S. 69).

Bei den Prüfungen der neuen brasilianischen Marantastärke will Wimmel auch gefunden haben, dass die Prüfungen derselben von Mialhe, Albers etc. mit Kalilauge und Salzsäure (Jahresb. für 1864 S. 16) nicht zutreffend seyen, sondern dass zur Unterscheidung dieser und anderer Arten von Stärke nur eine mikroskopische Prüfung die nöthige Sicherheit gewähre (Jahresb. für 1864 S. 100).

Hirschberg (Archiv der Pharmacie CLXXXIV, 257) theilt ferner Nachrichten mit, welche Dr. Eberhard über den Erfolg des Anbaus der Maranta arundinacea (in den Nachrichten „Araruta" genannt) in der südbrasilianischen Colonie *Blumenau* und über den Gehalt an Stärke in den Wurzeln derselben gegeben hat (in den Nachrichten ist nur von „Mehl" die Rede, worunter aber offenbar die Marantastärke zu verstehen ist, so wie auch der Theil der Pflanze, woraus dieselbe gewonnen würde, mit „Wurzel" bezeichnet wird, worunter aber wohl nur die fleischigen Ausläufer an derselben verstanden werden müssen, woraus man bekanntlich auf vielen westindischen Inseln die Marantastärke darstellt).

Die Bestimmungen geschahen mit Pflanzen, welche an 12 verschiedenen Stellen der Colonie aufgewachsen waren und, um den Durchschnitts-Ertrag festzustellen, wurden von jeder der 12 Stellen 6 Pflanzen ausgegraben.

Zur einfachen und deutlichen Auffassung der Production sey zuvörderst erwähnt, dass 500 Quadrat-Brassen Land 1 Colonie Morgen (= 0,949 Preuss. Morgen oder 0,242 Hectare) betreffen.

Im Durchschnitt waren 1865 auf allemal 1 Quadrat-Brasse 16 Pflanzen gewachsen, deren jede 1,85 Pfund Wurzeln (Ausläufer?) lieferte. Auf einem Colonie-Morgen waren also 8000 Pflanzen ge-

wachsen und lieferten dieselben 14800 Pfund frischer Wurzeln (Ausläufer?), welche bei der für diesen Zweck ausreichenden Analyse nach Procenten enthielten:

Mehl (Stärke)	20,78	Wasser	68,52
Faserstoff	9,48	Asche	1,22.

Die Asche bestand zu 2/3 aus in Wasser löslichen Salzen, und im Uebrigen vieler Talkerde und wenig Kalk.

Hiernach kann jeder mit der Maranta arundinacea bebaute Colonie-Morgen 1411, 6Kilogrammen (= 3075 Pf) Marantastärke liefern.

Goppelsröder (Journ. für pract. Chem. CV, 121) erinnert an seine im Jahre 1860 gemachte Mittheilung, dass das von den chinesischen Missionsstationen kommende Arrow-Root nach seinen mikroskopischen Untersuchungen die Stärke von einer Curcuma-Art, vielleicht C. leucorrhiza, sey. In den Apotheken zu Basel fand er als Arrow-Root die Stärke sowohl von der Maranta arundinacea, als auch von Manihot utilissima und von der fraglichen Curcuma leucorrhiza.

Für echtes Arrow-Root sind ihm Gemische vorgekommen: 2 Mal Marantastärke mit Sagostärke und 2 Mal die Stärke von Manihot utilissima mit mehr oder weniger Kartoffelstärke.

Curcuma longa. Unter der Leitung von Bolley haben Suida und Daube (Journ. für pract. Chemie CIII, 474) das ätherische Oel und den Farbstoff (Curcumin) in der *Curcumawurzel* einer genaueren Erforschung unterworfen. Das ätherische Oel derselben war bekanntlich bisher noch gar nicht chemisch untersucht worden, und von dem Curcumin, wie es Vogel (Jahresb. für 1842 S. 463) dargestellt und analysirt hatte, glaubte Bolley annehmen zu können, dass derselbe es nach seinem Verfahren noch nicht rein erhalten haben dürfte.

Zunächst wurde das Wurzelpulver mit Wasser der Destillation auf die Weise unterworfen, dass man heisse Wasserdämpfe in die Masse bis auf den Boden in einer von aussen nur wenig erwärmten Retorte einströmen liess, bis das Oel daraus mit Wasser übergezogen war. Das erhaltene

Curcumaöl roch der Curcumawurzel selbst wenig ähnlich, aber sehr stark gewürzhaft und entfernt dem Wurmsamen ähnlich. Dasselbe hat einen ziemlich hohen Siedepunkt, indem beim Destilliren desselben die ersten Tropfen davon bei +130 bis 135° übergehen; grössere Mengen davon gehen dann erst von +220° an über, bei +250° befindet es sich im Sieden, und wenige Grade darüber zersetzt sich der Rest unter starkem Aufschäumen, einen bräunlichen, zähen und scharf riechenden Rückstand hinterlassend. Der zwischen +230 bis 250° übergehende Theil davon, welchen die Verff.

Curcumol nennen, wurde besonders aufgefangen und 3 Elementar-Analysen unterworfen, wobei Zahlenwerthe erhalten wurden, welche unter sich und mit der danach berechneten Formel $C^{20}H^{30}O^{2}$ sehr gut übereinstimmen. Da nun aber sowohl das *Carvol* (Jahresb. für 1853 S. 137) als auch das *Thymol* (Jahresb. für

1861, 195) nach der Formel $C^{20}H^{28}O^2$ zusammengesetzt ist, und diese Formel sich von der für das Curcumol gefundenen nur um 2H weniger unterscheidet, so halten die Verff. dasselbe doch für eine dritte isomerische Modification von der Formel $C^{20}H^{28}O^2$, weil sich die geringe Differenz im Wasserstoffgehalt wohl dadurch erklären lasse, dass es noch eine geringe Menge von dem Theil des rohen Oels enthalten haben könne, der davon in niedrigerer Temperatur abdestillirt, analog wie auch Kümmelöl und Thymianöl ein Carven und ein Thymen enthalten, welche bis zum Uebergehen von Carvol und Thymol vorabdestilliren. Der von dem rohen Curcumaöl vor dem Curcumol abdestillirende Theil ist nicht weiter untersucht worden. — Zur Gewinnung des

Curcumins wurde zunächst die bei der Destillation des Curcumaöls zurückgebliebene Wurzelmasse ausgepresst, getrocknet, mit 90procentigem Weingeist ausgezogen, der filtrirte Auszug durch Destillation von Weingeist befreit, die rückständige braune Masse mit Aether extrahirt, der Aetherauszug verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der schwarze Brei getrocknet, nun mit Aether ausgezogen und der filtrirte Aetherauszug verdunstet.

Als nun Suida & Daube so nach Vogel das Curcumin darstellten, fanden sie bald, dass das Product noch gemengt seyn müsse, indem in der Lösung mit Alkohol zuerst mit Bleizucker und darauf mit Bleiessig 5 verschiedene Niederschläge erhalten wurden: 2 durch Bleizucker waren rein gelb und geruchlos und 2 mit Bleiessig dagegen waren mehr orangefarben und nach Curcumaöl riechend. Alle 5 Fällungen wurden nun besonders ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und wie vorhin nach Vogel weiter behandelt, wodurch man 5 Proben von Curcumin erhielt. Alle 5 Proben waren harte und spröde Körper, die 3 ersteren rein gelb, die beiden letzteren dagegen orangefarben. Die erste schmolz bei +97, die zweite bei +95, die dritte bei +89, die vierte bei +85 und die fünfte bei +48°.

Für die Elementar-Analyse wurden die 3 ersteren noch einmal in Alkohol gelöst und die Lösung zu mehreren Fractionen durch Bleizucker gefällt, alle Fractionen wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt und wie vorhin auf Curcumin bearbeitet, wobei davon wieder verschiedene Proben erhalten wurden, die einen verschiedenen Schmelzpunkt hatten, indem z. B. die der ersten Fällung bei +100° schmolz. Bei nochmaliger Darstellung wurde endlich aus dem Bleiniederschlage ein Curcumin erhalten, welches bei +120° schmolz und im Mittel von 2 Elementar-Analysen ergab

		Vogel
Kohlenstoff	69,07	68,6
Wasserstoff	6,40	7,4
Sauerstoff	24,53	24,0

Das angeschlossene Resultat der Analyse von Vogel, wonach derselbe dafür die Formel $C^9H^{12}O^2$ berechnet, weicht allerdings

nicht sehr ab, aber nach vorstehenden Erfahrungen kann er, wie Bolley im Voraus vermuthete, kein reines Curcumin in Händen gehabt haben. Auch Suida & Daube machen noch keinen Anspruch darauf, dass das von ihnen dargestellte und analysirte Curcumin schon völlig rein gewesen sey, sondern erklären selbst, dass es durch wiederholte Lösungen und partielle Fällungen wohl einmal möglich werden dürfte, das wahre Curcumin völlig chemisch rein herzustellen, was weiter zu verfolgen ihnen nicht mehr gestattet war.

Mithin haben wir auch durch diese Bestrebungen noch kein völlig reines Curcumin kennen gelernt.

Callaceae. Callaceen.

Arum maculatum. Die *Aronswurzel* ist aufs Neue von Koller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 197) analysirt worden, und hat er darin gefunden:

Fettes Oel,	Harz,	Zucker,
Stärkemehl,	Eiweiss,	Oxalsäure,
Citronensäure,	Gummi,	Faser,

welche sämmtlich gewöhnliche Bestandtheile von Pflanzentheilen sind. Wenn Koller der Ansicht ist, dass diese Wurzel noch wenig untersucht worden, und er weiter keine als die von ihm in den Resultaten vorgeführte frühere Untersuchung von Bucholz zu kennen scheint, so ist zu bemerken, dass wir eine genauere Analyse dieser Wurzel von Enz (Jahresb. für 1856 S. 18 und 1859 S. 17) besitzen, und dass Bird (Behrend's Journalistik 1833 Aug. S. 224) darin ein *Aronin* als organische Base gefunden haben will, welche der bekanntlich so scharfe Bestandtheil der Knollen dieser und anderer Arum-Arten seyn könnte, und welche daher bei einer neuen Untersuchung ganz besonders berücksichtigt zu werden verdient hätte.

Aristolochieae. Aristolochieen.

Aristolochia cymbifera. In Folge eines Vortrags über die Behandlung der Syphilis von Dr. Björkén mit einem *Liquor Guaco* war Fristedt (Upsala Läkareforenings Förhandlingar. III, 312) veranlasst worden, über die den anwesenden Mitgliedern unbekennte Drogue, woraus jener Liquor bereitet werden soll, Auskunft zu geben. Als er dann aus der Geschichte eine Entscheidung über die ihm vorgelegte Aufgabe zu schöpfen begann, kam ihm die im Jahresberichte für 1867 S. 50 nachgewiesene eben so umfassende als gründliche Erforschung derselben Aufgabe von Guibourt zur Hand, worin er nun bereits alles gesammelt und bearbeitet fand, was er suchte, und in Folge welcher auch er, gleichwie Guibourt, die Ueberzeugung ausspricht, dass das, was man unter dem Namen

Guaco von früherer Zeit her in Brasilien etc. als ein berühmtes Mittel gegen Schlangenbiss anwendet, und welches in neuester Zeit, insbesondere von Pascal als lokales Prophylacticum zur Zerstörung des Syphilisgiftes empfohlen worden ist, entschieden die Wurzelstöcke von der Aristolochia cymbifera betrifft, denen auch, wie schon Guibourt gefunden hatte, die Wurzelstöcke von

Aristolochia maxima und *Aristolochia antihysterica* einzeln untergeschoben und beigemengt vorkommen können. Ausserdem hat Fristedt die Wurzel von Chiococca racemosa (Radix Caincae) dafür substituirt gefunden, die man in Brasilien ebenfalls gegen Schlangenbiss, Syphilis etc. anwendet, in Folge dessen Husemann (N. Jahrbuch der Pharmacie XXX, 161) vermuthet, dass diese Radix Caincae vielmehr die Wurzel von der Chiococca anguifuga gewesen seyn dürfte, während Langsdorff die wahre Radix Caincae von der Chiococca racemosa ableitet und dieser die eben angeführte medicinische Verwendung vindicirt.

Fristedt bekam von Hasche & Woge in Hamburg 2 Wurzelstöcke von der Aristolochia cymbifera Mart. (Aristolochia grandiflora Gomez), die sich auszeichneten durch ihr tief längsrissiges, gelbbraunes, korkartiges Periderma, durch ihren auf einem frischen Schnitt noch deutlich wahrnehmbaren starken Geruch, durch den den Menispermeen ähnlichen Bau ihres holzigen Kerns, der auf dem Bruch (Schnitt) wohlbegrenzte Markstrahlen und eine Menge von grossen klaffenden Gefässöffnungen darbietet. — Die

Mikania Guaco Humb., welche nach Guibourt ganz geruchlos ist, dürfte daher bei uns nun wohl gar nicht mehr in Betracht kommen.

Piperaceae. Piperaceen.

Artanthe elongata. Die *Matico* oder Blätter dieser Piperacee enthalten nach Hager (Centralhalle IX, 402) so viel flüchtiges Oel, dass 1 Theil derselben 5 Theile so damit gesättigtes destillirtes Wasser gibt, dass wenn man nur 4 Theile davon abdestillirt, sich in diesen ein Theil des Oels absondert.

Abietinae. Abietineen.

In der S. 5 sub 60 angeführten Dissertation hat Ray die flüchtigen Oele von Abietineen in Bezug auf ihre Verwendung als Heilmittel unter dem gemeinschaftlichen Namen

Oleum Pini aethereum zusammengefasst, welche nicht aus den Balsamen vom Stamm und Rinde, sondern aus den jüngeren Theilen (Nadeln, Zweigspitzen, Zapfen) der Abietineen wie alle anderen flüchtigen Oele durch Destillation mit Wasser gewonnen werden, und er hat dieselben einem ausgedehnten pharmacologischen Studium unterzogen, um dadurch zu erfahren und festzustellen, wie und wozu sie als Heilmittel mit Erfolg angewendet werden können und in wie weit sie zweckmässiger, als das gewöhnliche

Terpenthinöl aus Balsamen (Terpenthinen) von Abietineen, medicinisch verwandt werden können.

Die bei diesen pharmacologischen Prüfungen erhaltenen Resultate gehören natürlich nicht hierher, aber ich will die betreffenden Oele, über welche bekanntlich theilweise eine grosse Meinungsdifferenz obschwebt, hier mit den Namen bezeichnet aufführen, mit welchen Ray sie unterscheidet, und unter welchen sie als Arzneimittel in der Folge von Aerzten gefordert werden könnten. Er unterscheidet:

1. *Oleum Pini silvestris* oder das Oel von der gemeinen *Kiefer* oder Föhre, und davon wiederum

a. *Oleum foliorum* s. *setarum Pini silvestris* betrifft das Oel aus Kiefernadeln, welches bei der Bereitung der Waldwolle und Waldwollextract nicht aufgefangen, sondern in den Badeanstalten in Schlesien, Thüringen und Schwarzwalde mit Wasserdämpfen gemischt zu Inhalationen angewendet wird.

b. *Oleum Pini silvestris venalis* s. *Oleum Lanae*. Dieses Oel, das sogenannte *Waldwollöl* des Handels, betrifft dasselbe Oel, aber bei einer destillirenden Behandlung der Kiefernadeln aufgefangen und in den Handel gebracht (Jahresb. für 1850 S. 12 und für 1852 S. 35 und für 1857 S. 179. Inzwischen wird dieses Oel in Thüringen aus den Nadelblättern von Abies pectinata (Pinus Picea) bereitet (Jahresb. für 1857 S. 179) und wäre es daher richtiger gewesen, dieses Oel noch unter einem anderen Namen davon zu trennen.

c. *Oleum turionum* s. *gemmarum Pini silvestris*. Das Oel aus den Kiefernsprossen.

2. *Oleum Pini Abietis* s. *Piceae vulgaris*. Das Oel der gemeinen *Fichte* oder Rothtanne, wovon wiederum zu unterscheiden sind:

a. *Oleum foliorum Pini Abietis*. Das Oel aus den Nadelblättern (Fichtennadelöl).

b. *Oleum ramorum Pini Abietis*. Das Oel aus Zweigspitzen der Fichte (Jahresb. für 1843 S. 182).

3. *Oleum Pini Pumilionis aethereum* s. *Oleum Templinum* (Jahresb. für 1856 S. 159 und für 1860 S. 25). Hier scheint Ray meinen Ansichten beizupflichten, dass das wahre *Krumholzöl*, Oleum templinum, dieses Oel betreffe.

4. *Oleum strobilorum Abietis pectinatae* (Flückiger's Templinöl — Jahresb. für 1855 S. 148).

Ray hat diese Oele auch kurz characterisirt, aber alles findet sich schon in dem citirten Jahresberichten, so dass ich hier darauf hinweise.

Pinus Pinaster. Ueber die schon vor mehreren Jahren von Laurent aufgestellte

Pimarsäure in dem Harz dieser Strandkiefer (dem französischen Galipot), deren Existenz durch die Angaben von Maly (Jah-

resb. für 1864 S. 30 und 1865 S. 19) sehr in Frage gestellt erschien, hat Duvernoy (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVIII, 143) eine neue Untersuchung ausgeführt, deren Resultate zusammen mit denen von Flückiger (Jahresb. für 1867 S. 36) die Eigenthümlichkeit dieser Harzsäure entschieden ausweisen, somit die früheren Angaben darüber von Laurent, Trommsdorff und Siewert bestätigen, dagegen aber die Behauptung von Maly, dass die Harze aller Abietineen nur die von ihm entdeckte und ausführlich studirte Abietinsäure = $C^{88}H^{124}O^{8}$ enthielten, als unhaltbar darlegen.

Duvernoy behandelte den gepulverten französischen Galipot mit ziemlich verdünntem Alkohol 2 Tage lang unter häufigem Durchschütteln. Die dann abfiltrirte Lösung enthielt nur ätherisches Oel und eine unkrystallisirbare Harzsäure. Die rückständige Harzmasse wurde darauf so lange mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis sich derselbe nicht mehr gelblich färbte, und darauf mit heissem Alkohol 2 Mal nach einander krystallisirt.

Die so erhaltene Pimarsäure bildete farblose körnige und harte Krusten, welche unter einem Mikroscope als gut ausgebildete Rechtecke erschienen, in Wasser völlig unlöslich waren, sich schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether lösten. Sie schmolz bei +149° und siedete bei +320°. (Laurent und Siewert haben den Schmelz- und Siedepunkt etwas abweichend angegeben.)

Bei zwei Elementar-Analysen wurde sie nach der Formel $C^{40}H^{60}O^{4}$ (= $\dot{H}+C^{40}H^{58}O^{3}$) zusammengesetzt gefunden. In dieser Zusammensetzung weicht sie also sehr von der Abietinsäure ab.

Pimarsaures Natron = $\dot{N}a+C^{40}H^{58}O^{3}+4\dot{H}$ scheidet sich ab, wenn man die Säure in sehr verdünnter, warmer Natronlauge auflöst und erkalten lässt, und zwar in Gestalt kleiner glänzender Krystalle, welche beim Umkrystallisiren in schöne grosse und perlglänzende Blätter übergehen. Das Salz ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich, aber löslich in heissem Wasser, und wird durch viel Wasser in freies Natron und in ein saures Salz zerlegt.

Saures pimarsaures Kali = $\dot{K}+C^{40}H^{58}O^{3}+2C^{40}H^{60}O^{4}$ scheidet sich krystallinisch ab, wenn man Kalihydrat in Alhohol löst, die Lösung erhitzt, dann Pimarsäure sich darin auflösen lässt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, und sie nun zum Abkühlen hinstellt. Das Salz ist in Wasser schwer, aber in Alkohol leicht löslich. — Vom *neutralen* pimarsauren Kali wurde nur ein Mal eine kleine Menge erhalten.

Pimarsaures Ammoniumoxyd von der Zusammensetzung = $(N\dot{H}^{4}+C^{40}H^{58}O^{3}) + C^{40}H^{60}O^{4}$ erzeugt sich, wenn man die Pimarsäure mit Ammoniakliquor übergiesst, in langen seideglänzenden Nadeln, die sich in wenig Wasser lösen, aber durch viel Wasser zersetzt werden.

Pimarsaures Silberoxyd = $\dot{A}g + C^{40}H^{58}O^{3}$ ist der weisse Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in der Lösung des Natronsalzes hervorbringt. Am Lichte wird er leicht roth.

Die Salze von *Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde* und *Bleioxyd* lassen sich leicht durch doppelte Zersetzung mit dem Natronsalz herstellen und dann durch Alkohol und Aether reinigen. Laurent und Siewert beschreiben diese Salze als unkrystallisirbar, und hatte namentlich der erstere das Bleisalz zur Unterscheidung von der Sylvinsäure als unkrystallisirbar bezeichnet; inzwischen hat Duvernoy dieses Bleisalz mit Aether krystallisirt dargestellt.

Aus pimarsaurem Silberoxyd und Jodäthyl scheint sich ein pimarsaures Aethyloxyd zu erzeugen.

Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung der Pimarsäure in Alkohol, so färbt sie sich unter Erwärmen braun und bald darauf scheidet sich plötzlich ein krystallinischer Niederschlag ab, der eine *modificirte Pimarsäure* ist.

Diese modificirte Pimarsäure kann mit Alkohol umkrystallisirt werden, sie bildet dann unter einem Mikroscope erkennbare abgestumpfte Dreiecke. Sie schmilzt bei +143°, und bildet mit Ammoniakliquor eine Gallert, aber kein krystallisirtes Salz, wie die natürliche Pimarsäure.

Wird die Pimarsäure der Destillation unterworfen, so erstarrt das Uebergehende beim Erkalten zu einem durchsichtigen spröden Harz, dessen Lösung in Alkohol bei einem mehrtägigen Stehen keine Krystalle absetzt. Es schmilzt bei +129° und erzeugt mit Ammoniakliquor eine gallertartige Masse, die sich in einigen Tagen zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen umwandelt. Das Destillationsproduct ist also nicht, wie Siewert behauptet, unveränderte Pimarsäure, sondern eine mit der vorhergehenden modificirten Pimarsäure übereinstimmende Säure, zumal sie auch, wie jene auf den polarisirten Lichtstrahl links drehend wirkt.

In dieser auf zweierlei verschiedenen Wegen erzielten Modification glaubt Duvernoy die problematische

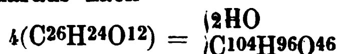
Sylvinsäure vor sich zu haben, wenigstens in der durch Destillation erhaltenen Harzsäure, indem er die Sylvinsäure aus Colophonium darstellte und daraus eine Säure bekam, welche bei +129° schmolz und welche mit Ammoniakliquor ebenfalls eine Gallerte hervorbrachte.

Diese Sylvinsäure und überhaupt die Harze von Pinus sylvestris, Picea vulgaris und Abies pectinata bedürfen offenbar eine neue zeitgemässe chemische Revision, indem Flückiger auch sie sowohl von Maly's Abietinsäure als auch von der Pimarsäure in gewissen Beziehungen verschieden fand. (Jahresb. für 1867 S. 36).

Abies pectinata. In den Nadelblättern der Weiss- oder Edeltanne ist von Rochleder (Erdm. Journal für pract. Chemie CV, 63) eine neue Zuckerart entdeckt worden, welche derselbe

Abietit genannt und nach der Formel $C^{12}H^{16}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden hat. Sie hat viele Aehnlichkeit mit dem Mannit, ist aber durch ungleiche Löslichkeitsverhältnisse und durch die Zusammensetzung sowohl davon als auch vom Pinit und Quercit verschieden. Der Mannit ist nämlich $= C^{6}H^{14}O^{6}$, und der Quercit und Pinit $= C^{6}H^{12}O^{5}$. Vom Phloroglucin (Jahresb. für 1866 S. 118) $= C^{12}H^{12}O^{6}$ endlich unterscheidet sie sich durch 2H.

Die Nadeln enthalten ferner (am angef. O. S. 123) dieselbe Gerbsäure wie die Rosskastanie $= C^{26}H^{24}O^{12}$. Schwefelsäure und Salzsäure bringen daraus nach



$$4(C^{26}H^{24}O^{12}) = \begin{cases} 2HO \\ C^{104}H^{96}O^{46} \end{cases}$$

ein eigenthümliches rothes unlösliches Product $= C^{106}H^{96}O^{46}$, also bloss durch Abscheidung von Wasser hervor.

Amentaceae. Amentaceen.

Quercus sessiliflora & pedunculata. Die *Gerbsäure* in der Eichenrinde ist von Grabowsky (Annal. der Chem. und Pharmacie CXLV, 1) chemisch studirt worden.

Zunächst hat Grabowsky gefunden, dass ein Auszug der Eichenrinde mit Wasser durch Schwefelsäure einen braunen flockigen Niederschlag, ähnlich wie bekanntlich auch ein Wasserauszug von Galläpfeln, hervorbringt, dass aber der Niederschlag von der Eichenrinde nur das nachher vorkommende Eichenroth betrifft, während der aus dem Galläpfelauszug im Wesentlichen nur Gallusgerbsäure ist, worin also ein wichtiger Unterschied zwischen Eichengerbsäure und Gallusgerbsäure besteht.

Zur Darstellung der Eichengerbsäure wandte Grabowsky das bisherige Verfahren der partiellen Fällung eines Eichenrinden-Auszugs mit Bleizucker, Zersetzung des später erfolgenden helleren Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Verdunstung der abfiltrirten Flüssigkeit an.

Sie bildet dann eine amorphe gelbbraune Masse, deren Lösung in Wasser durch Leim und Brechweinstein gefällt und durch Eisenchlorid tintenartig gefärbt wird, welche Farbe durch Natron roth wird.

Wird die Eichengerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so verwandelt sie sich in

Eichenroth und in einen syrupförmigen Zucker, welcher nach der Formel $C^{12}H^{18}O^{9}$ zusammengesetzt ist. Das Eichenroth besitzt im Allgemeinen die Eigenschaften der braunen amorphen Körper, welche man unter denselben Umständen auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Es löst sich ferner in Ammoniakliquor und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Bei 2 Analysen fand Grabowsky darin 57,2 und 59 Procent Kohlenstoff und 4,2 und 4,5 Proc. Wasserstoff. Eine Formel hat Grabowsky nicht danach berechnet, auch hat er die Eichengerbsäure

selbst, für welche so verschiedene Formeln, wie nach Eckert (Jahresb. für 1864 S. 33) = $C^{28}H^{40}O^{20}$ und nach Rochleder = $C^{18}H^{16}O^{12}$ vorliegen, nicht analysirt. Ihre Zusammensetzung und Spaltung in Eichenroth und obigen Zucker müssen daher weiter erforscht werden. — Dagegen hat Grabowsky das

Eichen-Phlobaphen aus der mit Wasser erschöpften Eichenrinde mit Ammoniakliquor ausgezogen und nach dem Ausfällen mit Salzsäure, Waschen und Trocknen analysirt und nach der Formel $C^{52}H^{48}O^{28}$ zusammengesetzt gefunden.

Dieses Eichen-Phlobaphen ist wenig von dem Eichenroth verschieden und es liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat zuletzt Protocatechusäure und Phloroglucin (der Begriff von Phlobaphenen ist im Jahresberichte für 1867 S. 19 gegeben worden.)

Quercus Suber. Der *Kork* ist von Siewert (Journ. für pract. Chem. CIV, 118) auf seine Bestandtheile gründlicher wie bisher chemisch untersucht worden, und hat er darin gefunden:

Phellyl-Alkohol	1,75	Eulysin	2,25
Dekacrylsäure	2,50	Gerbsäure	2,50
Corticinsäure	1,00	Suberin	90,00?

Nach einem dreimaligen heissen Ausziehen mit der 10fachen Menge eines 95procentigen Alkohols war der Kork an darin löslichen Bestandtheilen völlig erschöpft und dann nur noch der Körper zurück, welchen Siewert einstweilen noch wie bisher immer Korkstoff oder

Suberin nennt, und den er genauer zu studiren sich noch vorbehalten hat. Es wird sich dann zeigen, ob er in dieser Art erhalten schon ein geschlossener organischer Atomcomplex ist und, wie ich oben fraglich hinzugefügt habe, 90 Proc. beträgt.

Der Alkohol hatte nämlich gerade 10 Proc. von dem Kork aufgelöst, und enthielt die oben zuerst angeführten 5 Körper in den relativen Gewichtsmengen aufgelöst, wie sie mit Zahlen hinzugefügt wurden, und welche daher auch die Procente derselben vom Kork selbst ausdrücken.

Der *Phellyl-Alkohol* ist der Körper, welchen schon Chevreul aus dem Kork darstellte und für *Cerin* erklärte. Da aber Siewert denselben nach der Formel $C^{34}H^{56}O^{2}$ zusammengesetzt fand und er schon dadurch so wie durch noch andere Verhältnisse vom wahren Cerin (Cerotinsäure = $C^{54}H^{106}O^{3}$) wesentlich abweicht, und er sich als homologes Glied dem Phenyl-Alkohol anschliesst, so erscheint der neue Name wohl gerechtfertigt.

Dieser Phellyl-Alkohol bildet völlig weisse, kleine mikroscopische Krystalle, reagirt völlig neutral, ist gegen Basen und Säuren indifferent, schmilzt erst über +100°, und bedarf zur Lösung 500 Theile siedenden und 5000 Theile kalten Alkohol.

Die *Dekacrylsäure* gehört den fetten Säuren an und ist nach der Formel $\dot{H}+C^{20}H^{34}O^{3}$ zusammengesetzt.

Diese Säure löst sich in 1200 kaltem und 52 siedenden Alkohol und scheidet sich wenn rein aus dem letzteren beim Erkalten

ganz weiss ab, trocknet dann aber zu einer gelbbraunen pulverisirbaren Masse zusammen. In der Lösung mit Alkohol reagirt sie bestimmt sauer. Sie schmilzt bei +86°, löst sich sehr schwer in Kalilauge mit gelber Farbe auf und scheidet sich dann beim Erkalten als ein hellgelbes Pulver wieder ab.

Das *Eulysin* = $C^{48}H^{72}O^{6}$ ist eine amorphe, fettähnliche Masse, die sich schon in 10 Theilen Alkohol löst und bei +150° schmilzt unter theilweiser Zersetzung und dunkelbrauner Färbung, wobei sie den eigenthümlichen Geruch nach schwelendem Kork verbreitet. Gegen Kali und Essigsäure verhält sich dieser Körper angeblich ganz indifferent.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auch recht gut mit den Formeln $C^{50}H^{80}O^{6}$ und $C^{48}H^{76}O^{6}$, aber Siewert glaubt diesen Körper nur als eine in Alkohol leicht lösliche Modification von *Dyslysin* betrachten zu können, weil dieses Dyslysin = $C^{48}H^{72}O^{6}$ sich nur durch seine Unlöslichkeit in Alkohol davon unterscheidet.

Die *Gerbsäure,* welche Chevreul für ein Gemenge von Gerbsäure und Gallussäure hielt, scheint eigenthümlich aber sehr veränderlich und von Kalkerde nicht ohne Veränderung trennbar zu seyn.

Sie wurde als eine schwarze, glänzende, stenglich zerbröckelnde und beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver liefernde Masse erhalten, die sehr hygroscopisch war und sich leicht wieder in Wasser mit rothbrauner Farbe löste. Diese Lösung wurde gefällt durch *Leimlösung* schmutzig gelb, durch *Brechweinstein* schmutzig weiss, durch *Chlornatrium* schmutzig rothbraun und durch *Barytwasser* rehfarbig. Die Lösung besass ferner einen nicht unangenehmen Geruch nach Kork, färbte sich durch Kali und Ammoniak tief roth, und reducirte Silber aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Die Elementaranalyse ergab Zahlenwerthe, welche mit der danach berechneten Formel $C^{54}H^{42}O^{16}+CaO+8\dot{H}$ gut übereinstimmen. Der Gehalt an Kalk scheint fast dieser Gerbsäure anzugehören, indem er selbst durch Fällung mit Baryt und Kupferoxyd nicht völlig daraus zu entfernen war. Die Analysen der Salze mit Baryt und Kupferoxyd gaben räthselhafte Resultate, in Folge welcher die Gerbsäure bei deren Bildung eine Veränderung zu erfahren scheint und ihre wahre Zusammensetzung daher noch nicht genau festgestellt werden konnte.

Die *Corticinsäure* ist nach der Formel $C^{24}H^{20}O^{12}$ zusammengesetzt. Sie bildet ein zimmetfarbiges Pulver, ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich, die Lösung reagirt sauer und scheidet die Corticinsäure beim Erkalten rasch als amorphes Pulver wieder ab. Sie löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe auf. Weiter ist sie noch nicht untersucht worden.

Die Abscheidungsweise dieser 5 Körper aus dem Alkoholauszuge vom Kork muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Urticineae. Urticineen.

Humulus Lupulus. Bekanntlich verliert das *Hopfenbitter* unter vielen Umständen seinen bitteren Geschmack und hat Leuchs (Journ. für pract. Chemie CI, 137) eine Reihe von Versuchen über die Körper angestellt, welche den bittern Geschmack vernichten (das Hopfenbitter also verändern), und er ist dabei zu dem allgemeinen Resultat gekommen, dass alle Körper dazu fähig sind, welche in Folge ihrer Verwandschaft daraus Sauerstoff wegnehmen, also reducirend darauf einwirken. Daher verschwindet der bittere Geschmack durch schweflige Säure, Aldehyd, Essig (wegen seines Gehalts an Aldehyd) Ameisensäure, Mandelmilch, Mandelkleie, Weinsäure, Citronensäure, Eisen etc. etc. Es ist dabei klar, dass die Entbitterung ungleich rasch erfolgt, je nach der Verwandschaft dieser Körper zum Sauerstoff. Daher verliert das Hopfenbitter auch den bitteren Geschmack, wenn es in einer gährenden Lösung von Traubenzucker, dessen Gährung es nicht verhindert, nicht eher, als bis der erzeugte Alkohol, der es selbst auch nicht entbittert, in Essigsäuregährung übergeht.

Leuchs glaubt auf diese Erfahrungen noch mal eine einfache Methode gründen zu können, die Braunbierhefe einfach von ihrem bitteren Geschmack zu befreien (Jahresb. für 1861 S. 184.)

Polygoneae. Polygoneen.

Rheum. Ueber die *Englische Rhabarber* macht Jayne (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 247) eine sehr beachtenswerthe Mittheilung, welche in seiner Beobachtung besteht, dass man dieselbe in England selbst, wo doch grosse Mengen von Rhabarber verbraucht werden, in der That nur selten benutze, sondern hauptsächlich auf die Märkte anderer Länder bringe, und zwar in Gestalt von Pulver, welches wegen seiner schönen Farbe dann viele Käufer finde. Dass man diese Rhabarber in England selbst nicht anwenden will, hat seinen Grund in ihrer von Aerzten erkannten Nutzlosigkeit als Heilmittel, und glaubt Jayne auch nicht, dass in dem Clima von England die Rhabarberpflanzen so gedeihen könnten, um werthvolle Wurzeln zu entwickeln, und ist er daher der Meinung, dass man wenigstens die gute Canton-Rhabarber anwenden solle, bis einmal wieder die russische Kron-Rhabarber importirt würde.

Bekanntlich ist die englische Rhabarber in Stücken eben so leicht zu erkennen, als es schwer, ja unmöglich ist, ihr Pulver vollkommen richtig zu beurtheilen. Man kaufe also niemals Rhabarberpulver! Denn was man im Lande der Production selbst verachtet, sollen wir davon die Consumenten seyn?

Im „Journal de Pharmac. d'Anvers XXIV, 466“ findet sich ferner eine Mittheilung der Resultate einer chemischen Untersuchung über einige Bestandtheile der *Rhabarber* von einem Ungenannten, die aber offenbar diejenigen in sehr beschränkter Weise

betreffen, welche im vorigen Jahresberichte, S. 41, ganz ausführlich nach Kubly vorgelegt worden sind.

Ein freundliches Schreiben des Herrn Kubly aus Dorpat endlich gibt mir Veranlassung, bei dieser Gelegenheit die Erklärung desselben mitzutheilen, dass seine Arbeiten über die *Rhabarber*, über die *Sennesblätter* Jahresb. für 1866 S. 148) und über die *Faulbaumrinde* (Jahresb. für 1866 S. 120) ganz selbstständig von ihm ausgeführt worden wären, dass ferner Dragendorff keinen andern Antheil daran hätte, als ihm dazu das Material zur Verfügung gestellt zu haben, und dass meine in der Einleitung zu meinen Referaten darüber gebrauchten Worte „unter Mitwirkung von Dragendorff" wohl nur dadurch veranlasst worden seyen, dass er seine Abhandlungen stets an Dragendorff zur Veröffentlichung eingesandt hätte.

Laurineae. Laurineen.

Aus den Resultaten, zu welchen Miquel bei seinen wiederholten botanischen Untersuchungen der ostindischen Arten von der Gattung

Cinnamomum gekommen ist, und welche derselbe in den „Annales Musei botanici Lugduno-batavi" niedergelegt hat, ist von Schnitzlein (Buchn. N. Repert. XVII, 412—427) in Uebersetzung mitgetheilt worden, was zunächst die pharmaceutische Botanik und dann die Pharmacognosie in so weit berührt, als dadurch in der Ableitung der Droguen von Arten der Gattung Cinnamomum, bei welcher bisher die Arbeiten von Blume und von Nees v. Esenbeck zu Grunde gelegt wurden, einige Berichtigungen nothwendig erscheinen. Das Folgende daraus dürfte hier genügen.

Im Allgemeinen hat Miquel für die von Nees vorgenommene Abtrennung gewisser Arten von der Gattung *Cinnamomum* und die Aufstellung der nenen Gattung *Camphora* keine genügende botanische Belege auffinden können, indem ihm zur Beibehaltung dieser Trennung nur der Staubblätterkreis übrig blieb, der bei den Arten der japanischen Gattung Camphor meist in der Vierzahl, bei den Arten der Gattung Cinnamomum dagegen in der Dreizahl ausgebildet ist, durch das freie Spiel der Natur jedoch hier und da vermehrt gefunden wird.

Laurus Cassia L. ist eine, wie schon immer erkannt, sehr problematische Laurinee, welche nur als Synonym der *Litsaea zeylanica* Micas beigesetzt werden kann, weil sie damit botanisch am meisten übereinstimmt.

1. *Cinnamomum zeylanicum* ist eine wohl characterisirte und dem wahren *Ceylon-Zimmet* (Cinnamomum acutum) liefernde Cinnamomum-Art, von der es nicht nachweisbar ist, ob sie nur auf Ceylon ihre Heimath hat (Jahresb. für 1866 S. 59), und von welcher bekanntlich mehrere durch die Cultur in anderen Ländern entstandene Spielarten existiren, von denen selbst mehrere auf Java angebaut werden, und den wohlbekannten *Java-Zimmet* (Cin-

namomum javanicum) liefern. Diese auf Java vorkommenden Spielarten zeichnen sich durch die Grösse ihrer Blätter (bis zu 8 Zoll länge und 5 Zoll Breite) aus, und scheinen die mit grossen breit-eiförmigen Blättern die vorzüglichsten zu seyn.

2. *Cinnamomum nitidum* Nees ist im indischen Archipel und wahrscheinlich auch auf der hinterindischen Halbinsel verbreitet. Auf Ceylon scheint diese Laurinee nicht vorzukommen. Dieselbe hat auf Sumatra, wo sie üppig wächst, eine wenig aromatische Rinde, so dass dieselbe der so aromatische

Sumatra-Zimmet (Cinnamomum sumatranum) nicht seyn kann, sondern es ist dieser Zimmet die Rinde einer Spielart von Cinnamomum zeylanicum, deren Cultur von den Engländern auf Sumatra eingeführt worden ist, aber nur noch so wenig betrieben wird, dass sie fast als aufgegeben betrachtet werden kann.

Cassia lignea sumatrana des Handels kann ferner ebenfalls nicht die so gewöhnliche Rinde von Cinnamomum nitidum seyn, aber auch nicht die Rinde der eben angeführten Spielart von Cinnamomum zeylanicum, weil dieselbe von den Engländern noch nicht auf Sumatra cultivirt wurde, als die Eingeborenen diese Cassia lignea schon lange ausgeführt hatten. Dagegen könnte dieselbe von *Cinnamomum Burmanni* und *Cinnamomum cyrtopodum* herstammen, welche beiden Laurineen auf Sumatra wild und cultivirt vorkommen. Möglicherweise könnte der Ursprung aber wohl nur die letztere Laurinee betreffen, wenn es nach Blume als richtig angesehen werden darf, dass die

Cortex Massoy von dem Cinnamomum Burmanni (C. Kiamis Nees) gewonnen wird, und wenn die mir nicht bekannte sumatranische „Cassia lignea" davon sehr verschieden wäre. — Von welcher Laurinee die

Cassia lignea malabarica (Xylocassia, Cinnamomum malabaricum) gewonnen wird, vermochte Miquel ebenfalls nicht bestimmt nachzuweisen. Cinnamomum zeylanicum kommt allerdings auf Malabar cultivirt und verwildert vor, und sieht man bekanntlich die dadurch entstandene Spielart meist als den Ursprung dieser Cassia an.

3. *Cinnamomum aromaticum* Nees. Diese Laurinee, welche nicht allein in China, sondern auch auf dem indischen Archipel cultivirt wird und auch nach Java verpflanzt ist, liefert sowohl die

Cassia cinnamomea (Cinnamomum chinense) in ihren verschiedenen Sorten, als auch die

Flores Cassiae (Clavelli Cinnamomi, Calyces Cassiae), und wenn Nees v. Esenbeck dieselben von

4. *Cinnamomum Loureirii* ableitet, so ist er dabei durch eine Vermuthung von Siebold getäuscht worden. Die Fruchtkelche dieser Laurinee sind in der Form und durch den wenig zimmetartigen Geschmack von den officinellen sogenannten Zimmetblüthen unseres Handels bestimmt verschieden. Sind sie nicht die falschen, bitter und cubebenartig schmeckenden Fruchtkelche, welche zuwei-

len für die officinellen vorgekommen sind, und welche Nees auch von Cinnamomum dulce ableitet?

5. *Cinnamomum Tamala* Nees und 6. *Cinnamomum albiflorum* sind die beiden Laurineen, von denen die

Cortex Malabathri in Vorderindien eingesammelt wird (ohne Zweifel auch wohl die Folia Malabathri?)

Cinnamomum Tamala und C. albiflorum sind botanisch kaum verschieden. Ihnen sehr nahe verwandt sind Cinnamomum dulce und die erwähnte Cinnamomum Loureirii, von denen aber die Rinden nicht ausgeführt werden.

7. *Cinnamomum Culilawan* Bl. und 8. *Cinnamomum Sintok* werden nur kurz botanisch erwähnt.

Nectandra cinnamomoides N. v. E. Unter dem Namen *Ishpingo* hat Henkel (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 27) die Hypanthien dieser Laurinee, welche in Ecuador und Neugranada einheimisch ist, von Hanbury erhalten und beschrieben. Die Hypanthien werden von den Eingeborenen als Gewürz benutzt und da sie für die officinellen *Flores Cassiae* vorkommen oder als Gewürz von Fabrikanten eine Verwendung finden könnten, so lasse ich Henkel's Beschreibung hier folgen:

Sie sind kreiselförmig, etwa 3 C.-M. lang, am oberen Rande, der oft sehr unregelmässig zurückgeschlagen oder wellig, buchtig ist, bis zu 5 C.-M. breit, nach unten in den kurzen Stiel übergehend. Die Farbe ist grauschwarz, die innere Hälfte mehr bräunlich, fein gestreift. Aussen sind sie unregelmässig und rauh, längsrunzlich; stellenweise hellere Korkwarzen bemerklich. Die Höhlung ist bis etwa 3 Linien vom Rande mit einer becherförmigen, glatten, gestreiften Hülle ausgefüllt, welche die Frucht, die aber bei der Drogue fehlt, an der Basis umhüllt. Ueber den ebenen Rand des Bechers ragt unregelmässig der Kelchrand selbst hinweg, der aber mit ersterem fest verwachsen ist. Die Substanz des Kelches ist auf dem Querschnitt bräunlich, von dunkleren, fast schwarzen Schichten durchzogen. Der Geruch ist schwach gewürzhaft, kräftiger und einem Gemisch von Pfeffer und Zimmet ähnlich beim Zerreiben. Der Geschmack ist süss, aromatisch und dem der officinellen Flores Cassiae ähnlich.

Sassafras officinalis. Ueber diesen Baum hat W. Procter (Aus dem „Americ. Journ. of Pharm. XXXVIII, 481“ im Auszuge von Wittstein in seiner Vierteljahrsschrift XVII, 262 mitgetheilt) eine Art von Monographie herausgegeben, woraus hier folgende Angaben genügen dürften.

Diese Laurinee ist eine der interessantesten und am weitesten verbreiteten Bäume von Nordamerika. Er zeigt sich in Canada, in allen Staaten der Union östlich von den Prärieen jenseits des Mississippi und in Mexiko. Im Norden über den 42. Breitengrad hinaus in der Nähe des atlantischen Meeres ist er nur ein Strauch, aber in Ober-Canada trifft man schon 20 bis 30 Fuss hohe Bäume. In den mittleren Staaten an günstigen Stellen hat er eine Höhe von

30 bis 40 Fuss und einen Durchmesser bis zu 2 Fuss. Südlicher, namentlich in Virginien und Carolina nimmt seine Höhe und Dicke noch mehr zu. In dichten Wäldern erhebt er sich wegen seines Strebens nach Licht auf Kosten seiner Dicke so, dass er darin einen mehr rebenartigen Stamm entwickelt. Einzeln stehend entwickelt er sich dagegen zu einem prachtvollen Baum mit einer schönen runden Krone, graubraunen Aesten und Zweigen und reicher Belaubung. Die Blätter sind der schönste Theil des Baumes, oben tief grün, unten blasser, mit deutlich hervortretenden Adern, von denen sich 3 von der Blattbasis strahlig ausbreiten und die Mittelrippen der Blattlappen bilden. Die Gestalt und Grösse ist sehr wechselnd. Die Blätter an alten Bäumen sind dunkler und stärker sassafrasartig riechend, wie die an jungen. Sie werden häufig von Insekten angefressen und bekommen dadurch eine rothbraune Farbe. Die Blätter sind sehr reich an Schleim und Gerbsäure, und geben daher mit Wasser einen dicken schleimigen Auszug, der durch Bleiessig gefällt wird, aber durch Alkohol nicht gefällt werden soll (!)

Nach der Amerikanischen Pharmacopoe ist das Mark in den jungen saftigen Schösslingen unter dem Namen

Medulla Sassafras officinell, und man sammelt es im September bit Mitte October, um es wegen seines grossen Gehalts an Schleim zu ähnlichen Zwecken zu benutzen, wie bei uns die Quittenkerne.

Die Stammrinde schmeckt sehr adstringirend und scharf, riecht wie das Stammholz aromatisch, aber beide Theile enthalten nur wenig ätherisches Oel, dessen Hauptsitz der Bast der Wurzelrinde dieses Baumes ist, und während die amerikanische Pharmacopoe diese Wurzelrinde allein verschreibt, ist in europäischen Ländern die ganze Wurzel officinell (aber auch die Rinde davon).

Die Wurzelrinde ist in frischem Zustande weiss, nach dem Trocknen bekanntlich eigenthümlich roth. Am ölreichsten ist dieselbe vom Herbst an, nachdem die Blätter abgefallen sind, bis zum Frühjahr, ehe der Saft im Baume aufsteigt, und ist sie daher auch in diesem Zeitraum am zweckmässigsten einzusammeln.

Baltimore ist das Haupt-Emporium für den Handel mit Sassafras, und es wird dahin alles Rohmaterial aus einem Umkreise von 300 englischen Meilen zusammengebracht, welches fast nur aus der Wurzel besteht, höchstens noch aus unterirdischen Stammstücken.

Procter legt dann die Resultate der Analyse vor, welche Reinsch (Jahresb. für 1845 S. 13) mit der Wurzelrinde ausgeführt hat, nnd fügt (wie ich schon damals) hinzu, dass der *Sassafrid* genannte rothe Körper wahrscheinlich aus der Gerbsäure durch Oxydation beim Trocknen entstehe, da die frische Rinde weiss sey. — Was Procter dann noch über das ätherische Oel angibt, werde ich weiter unten in der Pharmacie bei „Oleum Sassafras" mittheilen.

Cinnamomum zeylanicum. Martin (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 339) findet es auffällig, dass keiner von den vielen Chemikern, welche den *ceylonischen Zimmet* bereits untersucht haben, keine Rücksicht auf einen Gehalt an Zucker genommen hätten, den man doch schon durch den Geschmack herausfinden könne. Er hat daher diesen Zimmet speciell darauf geprüft und darin, wie es scheint, einen eigenthümlichen Zucker gefunden, den er (gerade nicht zweckmässig)

Cinnamonin nennt. Zur Isolirung desselben lässt man 5 Theile fein pulverisirten Zimmet mit 8 Theilen eines durch Schwefelsäure angesäuerten Wassers 8 Tage lang maceriren, filtrirt den gebildeten Auszug ab, sättigt die Schwefelsäure darin genau mit reinem kohlensauren Kalk, der in kleinen Portionen nach einander zugesetzt wird, und lässt den dadurch entstandenen Brei trocknen. Der trockne Rückstand wird nun mit der doppelten Menge Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug durch Destillation von 3/4 des Alkohols befreit und dann freiwillig verdunsten gelassen, wobei das Cinnamonin in schwach gelblichen nadelförmigen Krystallen daraus anschiesst, welche süss schmecken, sich in Wasser und in Alkohol lösen. Weiter ist diese Zuckerart nicht characterisirt worden.

Plantagineae. Plantagineen.

Plantago lanceolata. Die Blätter des spitzen Wegerichs sind von Koller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 139) chemisch untersucht worden, und hat derselbe darin gefunden:

Chlorophyll.	Harz.
Citronensäure.	Wachs.
Oxalsäure.	Eiweiss.
Pflanzenfaser.	Pektin.

Dieselben Bestandtheile sollen auch in den Blättern von Plantago major und Pl. media vorkommen.

Aehnliche Bestandtheile hat auch schon eine Analyse von Schlesinger im Jahr 1839 gegeben.

Ericineae. Ericineen.

Ledum palustre. Das flüchtige Oel des *Sumpfporsts* ist von Trapp (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 266) in grosser Menge dargestellt und auf mehrere seiner Verhältnisse untersucht worden, zwar nicht erschöpfend und so umfassend, wie von seinen Vorgängern Buchner und Froehde (Jahresb. für 1856 S. 28 und für 1861 S. 32), aber doch mit Resultaten, welche bei einer weiteren chemischen Verfolgung auf sehr interessante Ergebnisse hindeuten.

Aus 1000 Pfund p. m. *frischen* Blättern und Blüthen bekam Trapp schliesslich 26 Unzen eines halbfesten Oels, und war es bei der Destillation mit Wasser nothwendig, den Kühlapparat nicht besonders kalt zu halten, sondern vielmehr Wasser und Oel etwas

warm durchgehen zu lassen, weil sich sonst aus dem Oel viel Stearopten ausscheidet und im Kühlrohr sitzen bleibt.

Das erhaltene Oel bildete eine hellgelbe krystallinische Masse, roch durchdringend und betäubend, schmeckte brennend und reagirte schwach sauer.

Wurde die gesammte Ausbeute auf einen Trichter gebracht, dessen Röhre mit kleinen Glasstückchen zweckmässig angefüllt worden war, so tropfte das Eläopten daraus klar ab, und das zurückbleibende Stearopten konnte dann durch Pressen zwischen Löschpapier fast ganz davon befreit werden. Um das von dem Löschpapier eingesogene Oel nicht zu verlieren, wurde das Papier mit Wasser destillirt und das damit übergehende Oel dem abgetropften Eläopten zugefügt.

Das *Stearopten* wurde zur Entfernung eines Rückhaltes von Eläopten mit 90procentigem Weingeist krystallisiren gelassen, und Trapp erhielt es dabei in feinen atlasglänzenden Nadeln, welche nur noch schwach wie das rohe Oel rochen, wahrscheinlich weil sie, wie Trapp vermuthet, noch nicht völlig frei von Eläopten waren, aber er versuchte nicht, sie noch weiter davon zu reinigen. Die Krystalle schmolzen schon beim gelinden Erwärmen und sublimirten darauf ohne Veränderung. Beim Erhitzen auf Platinblech entzündeten sich die Dämpfe und verbrannten dann mit sehr russender Flamme ohne Rückstand. Concentrirte *Schwefelsäure* färbte die Krystalle rothbraun, nach einiger Zeit schön roth und zuletzt violett; *Salpetersäure* von 1,2 färbte die Krystalle nicht, aber durch ein Gemisch von *Salpetersäure* und Schwefelsäure wurden sie eben so prachtvoll violett gefärbt, wie Strychnin, und rauchende Salpetersäure brachte allein dieselbe Färbung hervor; *Eisenchloridlösung* färbte sie nur gelb, aber auf Zusatz von 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure wurde eine prächtig violette Färbung hervorgerufen, und löst man die Krystalle in Chloroform, so färbt sich die Lösung durch 1 Trophen Eisenchlorid und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure intensiv violett, nach einem Zusatz von Wasser schön dunkelblau, später grasgrün und zuletzt blau. — Noch viel schönere, zolllange, durchsichtige und farblose Krystalle von diesem Stearopten scheiden sich aus

Dem *Eläopten* beim längeren ruhigen Stehen ab, welches von jenem Stearopten abgetropft worden war, wie solches auch wohl vorausgesehen werden konnte, aber Trapp hat damit noch keine völlige Trennung vorgenommen, sondern er gibt von dem flüssigen Eläopten vorläufig nur das folgende eigenthümliche Verhalten an: In der Meinung, dass das Oel wohl ein Aldehyd seyn oder enthalten könnte, schüttelte er dasselbe mit einer höchst concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron gehörig durch und stellte die Mischung ruhig; nach einigen Stunden hatte sich nun zwar keine krystallinische, sondern eine weisse caoutchoucähnliche Masse erzeugt, welche erst nach dem Zerschlagen des Glases herausgenommen werden konnte; dieselbe war zähe, elastisch, den meisten Lösungsmitteln widerstehend, trocknete höchst langsam und

sich dabei von aussen nach innen braun färbend ein, und lieferte bei einer Destillation mit Säuren oder Alkalien ein flüssiges Oel, welches danach wohl ein Aldehyd seyn kann.

Trapp kündigt weitere Versuche und Mittheilung der dabei erhaltenen Resultate an, wozu ihm auch die erhaltenen grossen Mengen von beidern Körpern hinreichende Gelegenheit geben.

Im Uebrigen führt Trapp noch an, dass die Blüthen des Sumpfporsts mehr Oel liefern wie die Blätter desselben, und diese wiederum mehr Oel als die Stengel. Das Oel der Blüthen ist heller gefärbt und reicher an den Stearopten, wie das aus den Blättern, welches etwas dnnkler gefärbt und consistenter ist, aber darum doch weniger Stearopten enthält.

Durch diese Resultate erhalten die Angaben von Grassmann und Buchner ihre völlige Bestätigung, aber nicht so die von Fröhde, welcher als Sumpfporstöl nur ein Eläopten in Händen hatte, woraus er kein Stearopten ausscheiden konnte, was er damit zu erklären suchte, dass dieses Oel aus getrockneten Porst bereitet worden sey, weil das Klima von Petersburg einen solchen ungleichen Einfluss auf die Bestandtheile des Porst wohl nicht haben könne. Vielleicht gefällt es Trapp, bei seinen weiteren Versuchen auch diese Differenz sicher aufzuklären.

Styraceae. Styraceen.

Styrax Benzoin. Bei Gelegenheit der Beschreibung eines verbesserten Apparats zur Sublimation der Benzoesäure, worüber ich das Weitere unten im Artikel „Acidum benzoicum" mittheilen werde, bemerkt Rump, dass in früheren Jahren nur eine, ausschliesslich Benzoesäure enthaltende *Benzoe* vorgekommen sey, welche mit Ausnahme der Siam-Benzoe' in Thränen sich wenig mandulirt und auf dem Bruch glasig zeigte, dass dagegen gegenwärtig fast jede Benzoe des Handels, worin sie meist „*Sumatra*- oder *Penang*-Benzoe" genannt werde, mehr oder weniger Zimmetsäure enthalte, und das in Folge davon die Benzoesäure der Fabriken meist wohl nicht aus dem Benzoeharze dargestellt worden seyn dürfte, wenn sie auch dafür ausgegeben würde. (Namentlich dürfte dieses wohl der Fall seyn, wenn die Benzoesäure frei von Zimmetsäure befunden wird, und wie es scheint, so hatte Rump dabei die Erzielung der Benzoesäure aus Hippursäure und aus Naphthalin (Jahresb. für 1865 S. 141) im Auge.

Labiatae. Labiaten.

Salvia hispanica. Die *Chiasamen* (Jahresb. für 1849 S. 46) sollen nach dem Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara der vereinigten mexikanischen Staaten) allerdings von dieser Salvia hispanica, aber auch von der

Salvia Chia Ruiz & Pav. und von einer neuen von Schaffner aufgestellten Salviaart

Salvia Pamita Schaffner eingesammelt werden, von der letzteren im Departement Sonora. Die Exportirung erfolgt in Säcken durch den Hafen Guaymas nach Francisco (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 26). Schaffner erinnert auch daran, dass nach Bentham in Mexico allein 152 Salvia-Arten existiren und dass von vielen derselben die Samen zu gleichen Zwecken benutzt würden.

Convolvulaceae. Convolvulaceen.

Convolvulus Purga. In Folge der Aufforderung zur Acclimatisation der *Jalapenwinde* von Hanbury (Jahresb. für 1867 S. 54) theilt Dr. Hensche (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVIII, 290) die Erfahrungen mit, welche er selbst darüber zu Königsberg vor mehr als 30 Jahren gemacht hat.

Er hatte nämlich von Deppe, dem Begleiter des Dr. Schiede auf seiner Reise nach Mexico, bald nach ihrer Rückkehr einige lebende Jalapen-Knöllchen erhalten und in Töpfe eingepflanzt, worin sie ihre Vegetation auch wirklich begannen. Als sie dann nach einigen Jahren viel grösser geworden waren und sich so vermehrt hatten, dass selbst die grössten Töpfe zu ihrer Aufnahme nicht mehr hinreichten, wurden sie im Frühjahr, wenn keine Nachtfröste mehr zu befürchten waren, ins freie Land des Gartens eingepflanzt und im Herbst, wenn eintretendes Frostwetter die Vegetation unterbrach, herausgenommen und ihn ähnlicher Weise, wie Georginen-Knollen, in trockner Erde an einem frostfreien Orte während des Winters aufbewahrt. Nach 3 Jahren hatten sich die Knollen schon so vermehrt, dass damit ein kleines Beet bepflanzt werden konnte. Sie fingen schon im März an zu treiben, wuchsen rasch und wuchernd auf, und bildeten während des Sommers an hohen Bohnenstangen hinaufrankend schöne dichtbelaubte Büsche. Sie setzten alljährlich auch zahlreiche Blüthenknospen an, die sich jedoch nur in 2 warmen Sommern im September zu schönen carmoisinrothen Blüthen entwickelten, aber wegen des dort frühe eintretenden Herbstes keine reifen Früchte hervorbrachten. In dieser Art wurde die Cultur noch einige Jahre fortgesetzt, und da die Pflanzen durch gelinde Fröste nicht zu leiden schienen, so glaubte Hensche die Knollen von nun an während des Winters in der Erde lassen und sie durch eine gute Bedeckung genügend schützen zu können; allein der folgende Winter war so anhaltend und stark, dass alle Knollen zu Grunde gingen, und da Hensche gar keine Knollen herausgenommen und so, wie vorher, verwahrt hatte, so war damit die Cultur völlig abgebrochen, gleichwie auch eine Untersuchung genügend ausgebildeter Knollen auf ihre Bestandtheile etc. vereitelt.

Hensche glaubt daher annehmen zu dürfen, dass die Cultur der Jalapenwinde in einem Klima, als worin Königsberg liegt, nicht so ausgedehnt gelingt könne, um davon anwendbare Knollen für den Handel zu erzielen, dass sie aber in anderen Gegenden, wie z. B. in Frankreich und dem südlichen Deutschland, wo zur Ver-

längerung der Vegetationszeit viel kürzere und so milde Winter vorkommen, dass man die Knollen in der freien Erde schon durch eine gute Bedeckung während derselben genügend schützen könne, oder auch wo man Gelegenheit habe, die Knollen aus der Erde zu nehmen und während kürzerer Winter wie Georginenknollen aufzubewahren, ohne Zweifel mit gutem Erfolg zu betreiben seyn werde.

Ausserdem folgert Hensche aus seinem Versuche, dass die Knollen erst 3 bis 5 Jahre vegetirt haben müssten, ehe sie die Grösse der Handelswaare, im frischen Zustande also einen Durchmesser von 4 Zoll erreicht haben.

Diese Erfahrungen habe ich speciell mitgetheilt, weil sie da, wo man an anderen Orten eine Cultur versucht, sehr vortheilhaft benutzt werden können.

Evans (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 221) hat ferner die allein nur officinelle sogenannte *Vera-Cruz Jalape* und die unzulässige *Tampico-Jalape*, woüber im Jahresbericht für 1867 S. 57 ein Weiteres referirt worden ist, einigen vergleichenden Prüfungen unterworfen, um dadurch für die Unterscheidung und Prüfung derselben Anhaltepunkte zu gewinnen.

Die *Vera-Cruz Jalape* gibt in der Beschaffenheit, wie sie gegenwärtig der Handel bietet, 35,1 bis höchstens 42 Procent von dem Extract, welches die British Pharmacopoeia zu bereiten vorschreibt, und dessen Bereitungsweise ich im vorigen Jahresberichte S. 367 mitgetheilt habe.

Die *Tampico-Jalape* liefert dagegen sehr variabele Mengen von einem solchen Extract.

Von dem Extract beider Wurzelarten prüfte Evans eine solche Quantität auf den Gehalt an in Aether löslichen und unlöslichen Antheilen und an Traubenzucker, dass die erhaltenen Mengen von denselben zugleich die Procente für die Wurzel ausdrücken, nämlich von dem Extract der Vera-Cruz Jalape 24,2 und von dem der Tampico-Jalape 40 Theile, und er bekam aus dem der

	Vera Cruz	Tampico
In Aether unlösliches Harz	15,2	6,0
„ „ lösliches Harz	0	7,1
Traubenzucker	9,0	26,9
	24,2	40

Es ist klar, dass die Präparate von beiden Wurzelarten sehr verschieden sind, und dass die Tampico-Jalape jedenfalls der Vera-Crux Jalape sehr untergeordnet und, so lange eine Vera-Cruz Jalape existirt, ganz unzulässig erscheint.

Erinnern wir uns nun, dass der in Aether *unlösliche* Antheil des Harzes das wahre Convolvulin der Vera-Cruz Jalape betrifft, so wird man nach vorstehenden Ergebnissen auch ein Pulver, ein Extract und ein Harz leicht prüfen und schätzen können, ob sie aus der officinellen Jalape oder aus der Tampico-Jalape oder aus der Wurzel von Conv. Orizabensis bereitet worden sind, worüber Evans mehrere Beispiele vorlegt, während die ganzen Wurzeln

selbst schon leicht durch ihre bekannten äusseren Verhältnisse unterschieden werden können. — Aus dem Extract wäscht man den Zucker mit Wasser weg und prüft darauf das Harz mit Aether.

Diese Prüfungen erscheinen Evans gegenwärtig sehr geboten, indem seit einigen Jahren die Tampico-Jalape so massenhaft importirt würde, dass ihre mehrseitige Substituirung für die officinelle Jalape sicher anzunehmen sey, so namentlich auch für die Resina Jalapae, was er mit Thatsachen belegt, die ich in der Pharmacie bei diesem Harz mittheilen werde.

Convolvulus Scammonia. Vom *Scammonium* hatte Fayk-Bey (vergl. weiter unten „Opium turcicum") nicht weniger als 17 an verschiedenen Orten in Kleinasien producirte Sorten auf die allgemeine Ausstellung in Paris im Jahr 1867 gesandt und eine dieselben in mehreren Beziehungen abhandelnde Broschüre beigefügt, woraus Henkel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 269) die wichtigsten Artikel darüber mittheilt, wozu er als Anhaltepunkt zunächst die von Fayk-Bey aufgestellte Tabelle über die Productionsstätten, die Preise für 1 Oka in Piastern und Franken, und den Gehalt an Harz nach Procenten vorführt:

Nr.	Gouvernement	Provinz	District	Carie	Piaster	Franken	Harz
1	Iles	Rhodes	Rhodes	—	400	90	76,95
2	Angora	Kianguiri	Kianguiri	—	229	51,50	70,15
3	Aleppo	Aleppo	—	—	280	63	49
4	Ismid	Aleppo	Sebandja	—	250	56,75	39,82
5	Smyrna	Sarukhan	Tinourdji	—	332	74,70	61
6	Sivas	Amassiah	Amassiah	—	200	45	72
7	Koniah.	Itchil	Guinar	—	400	90	55
8	Houdavendiguiar.	Houdavendiguiar.	Brussa	—	360	81	51
9	dto	dto	Yecadiz	—	250	56,75	76
10	dto	Kutahiah	Semav	—	220	49,50	47,40
11	Aleppo	Aleppo	—	—	280	63	66
12	Angora	Bozuk	Yuzgat	—	320	72	86
13	dto	Kianguiri	—	—	230	51,75	46,87
14	Ismid	Gueive	—	—	218	49	48,36
15	Berg Libanon	....	—	Ghazir	230	51,75	74,60
16	Koniah	Tekké	Antalia	—	800	180	54
17	....			Skilip	150	33,75	36,14

Ein vergleichender prüfender Blick auf diese Tabelle weist ganz klar aus, 1) dass der Preis keinen Maasstab für die Güte oder den Harzgehalt abgibt, und 2) dass keine dieser 17 Proben den Anforderungen entspricht, welche Maltass und Hanbury (Jahresb. für 1854 S. 36) an ein wahres und gutes Scammonium stellen. Die Ursache davon scheint bei diesen Proben gerade nicht in absichtlichen Verfälschungen, sondern nach Fayk-Bey vielmehr darin gesucht werden zu müssen, dass man in der von Maltass (Jahresb. für 1854 S. 32) nachgewiesenen Weise oft Wurzeln zum Ausfliessen des Milchsafts anscheidet, die sich noch nicht völlig entwickelt haben und daher noch harzarm sind. Nach Fayk-Bey sollen die Wur-

zeln für diesen Zweck die beste Entwickelung erst im dritten oder vierten Jahre erreichen, und die beste Bereitungsweise des Scammoniums besteht nach ihm darin, dass man die völlig entwickelten Wurzeln zerquetscht, den Milchsaft auspresst und trocknen lässt. Auf diese Weise sollen 2 Männer in 2 Tagen mehr Scammonium herstellen können, als 4 Männer in 8 Tagen nach der alten von Maltass berichteten Weise, und hat sich Fayk-Bey auch vorgenommen, seinen ganzen Einfluss auf die Verbesserung in der Bereitung des Scammoniums auf diese Weise möglichst geltend zu machen. Inzwischen ist Henkel wohl mit Fug der Ansicht, dass es am zweckmässigsten sey, aus der Wurzel von Convulvulus Scammonia in ähnlicher Art, wie aus der Jalapenwurzel, ein Harz herzustellen und dasselbe als ein constantes Präparat anstatt des wegen der obigen Verhältnisse und noch mehr wegen der so häufigen Verfälschungen so unsicheren Scammoniums anzuwenden, wie solches schon längst (Jahresb. für 1863 S. 25) warm empfohlen und auch von der Pharmacopoea Germaniae rühmlichst vorgeschrieben worden ist. Denn die Verfälscher treiben ihr Geschäft so fort, dass solches wohl kaum zu verhindern seyn dürfte, und verwenden sie nach Fayk-Bey dazu Mehl, Sand, Kreide etc. bis zu 60 Procent, wie wir solches auch schon lange wissen.

Von einem Droguериegeschäft in Rotterdam bekam ferner Haaxmann (Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1868 p. 322) eine Probe von einem *Scammonium* zur Beurtheilung der Güte und Brauchbarkeit, welches von London bezogen worden war, wo die Makler, welche nur nach dem Ansehen und dem Geruch urtheilen, dasselbe theils für gut und theils für verfälscht erklärt hatten.

Die Probe war ein Bruchstück, aussen etwas gewölbt, theils glatt theils schuppig und muschelig, auf der Innenfläche und auf dem frischen Bruch sehr glänzend und mit zahlreichen kleineren und grösseren Höhlen, so wie auch hier und da mit grauweissen Punkten versehen. Es war ferner aussen und innen broncebraun und in dünnen Splittern halbdurchscheinend. Es roch eigenthümlich widrig, scammoniumartig, besonders auf einem frischen Bruch beim Befeuchten und Reiben mit den Fingern. Es war hart, zähe und sehr schwer zu Pulver zu zerreiben, schmeckte schwach bitter, schleimig, hintennach im Schlunde kratzend. Mit Wasser zerrieben gab es eine schmutzig weisse Emulsion, welche in der Ruhe einen bedeutenden Absatz machte. Es schmolz beim Erhitzen nicht, verbrannte aber unter schwachem Aufblähen und mit Zurücklassung einer ansehnlichen Menge von Asche. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether bekam Haaxmann daraus nur 21 Procent Harz und der Rückstand enthielt viel zur Verfälschung hinein gearbeitetes Gummi.

Sehr richtig bemerkt Haaxmann dazu, dass von jeher kein rohes Medicament so häufig und grob verfälscht vorgekommen sey, wie das Scammonium, und er bedauert es, dass der von Clark gemachte und von Andrew & Sohn bereits ausgeführte Vorschlag (Jahresb. für 1859 S. 37 und für 1861 S. 37), die Wurzeln von

Convolvulus Scammonia in den Handel zu bringen und daraus selbst das Harz herzustellen, noch keine weitere Beachtung gefunden habe, als von der British Pharmacopoeia von 1867 und der Pharmacopoea Germaniae.

Wenn aber Haaxmann die Prüfung des Scammoniums nach diesen beiden Pharmacopoeen noch nicht genügend findet und daher eine genauere und völlig befriedigende Prüfungsmethode für noch wünschenswerth erklärt, so hat er darin wohl Recht, aber eine solche habe ich bereits nach Hanbury im Jahresberichte für 1854 S. 36 mitgetheilt.

Endlich so hat Evans (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 220) nicht weniger als 23 Proben von *virginischem*, *aleppischem* und *gepulvertem* Scammonium des Handels durch Ausziehen mit Aether auf den Gehalt an Harz untersucht, und darunter allerdings auch einige wenige Arten gefunden, welche 71,79, 84,23 und selbst 96,52 Procent Harz lieferten, aber die meisten enthielten viel weniger und hinunter bis zu nur 5 Procent. Dass das, was der Aether daraus aufnahm, im Wesentlichen wirklich Scammonin war, hat Evans nicht geprüft, wenigstens nicht angegeben. Aber auch angenommen, dass es Scammonin war, so ist der Allgemeinheit nichts damit gedient, insofern man solche seltene Proben nicht allerwärts stets haben kann, und erklärt Evans das Scammonium des Handels selbst für ein höchst unsicheres Arzneimittel. Dagegen redet er der

Resina Scammoniae das Wort und, da dieses aus der Wurzel mit Alkohol dargestellte Präparat, wie bereits im Vorhergehenden bemerkt, von der British Pharmacopoeia vorgeschrieben worden ist, dasselbe angeblich aber auch im Handel verfälscht vorkommen soll, so hat er 4 käufliche Proben davon untersucht und gefunden, dass davon nach Procenten löslich waren

	in Aether	in Alkohol	in Wasser
Nr. 1	98,26	—	1,74
„ 2	92,55	5,54	1,90
„ 3	86,21	8,42	4,37
„ 4	95,81	1,68	2,51

Was davon in Aether löslich war, betraf Scammonin, die davon in Alkohol und Wasser löslichen Theile dagegen bestanden aus Zucker und extractiver Materie, von denen mithin die Proben sub 1 und 4 durch Waschen mit Wasser viel sorgfältiger, wie die Proben 2 und 3 gereinigt worden waren. Im Uebrigen zeigten sie alle 4 doch keine absichtliche Verfälschung.

Ipomoea elongata Choisy ist nach dem Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonora der vereinigten mexikanischen Staaten) die an der Westküste von Mexico wachsende Winde, welche die

Radix Mechoacannae griseae liefert, und hat Henkel (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIX, 26) die Stücke, welche von demselben neben dieser Nachweisung durch Dr. Vorwerk in seine Hände gelangten, mit der bei uns schon lange bekannten grauen

Mechoacanwurzel in 1/2 Zoll dicken und bis zu 2 Zoll im Durchmesser haltenden Querscheiben als völlig identisch befunden. Ist diese Mittheilung richtig, so kann die Ableitung derselben von *Convolvulus orizabensis* (Jahresb. für 1866 S. 67), wie sie Guibourt aufstellt, nicht richtig seyn. Möglich wäre es jedoch wohl, dass man in Mexico die Wurzel der Convolvulus orizabensis auch Radix Mechoacannae nennt. Dagegen bestätigt Schaffner die *Asclepias contrayerva* als den von Guibourt aufgestellten Ursprung der *Radix Mechoacannae albae*, so dass darüber nun wohl kein Zweifel mehr stattfinden kann.

Solaneae Solaneen.

Capsicum annuum. In dem sogenannten *Spanischen Pfeffer* will Felletár (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 360) eine flüchtige organische Base gefunden haben, die er mit Coniin vergleicht, mit deren Darstellung und Untersuchung er aber noch auf halbem Wege stehen geblieben ist, weil Mangel an Zeit und Hülfsmitteln eine weitere Untersuchung noch verhinderten.

Er kochte die Früchte dieser Solanee mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und unterwarf die mit Kalilauge versetzte Abkochung der Destillation, wobei er ein Destillat bekam, welches stark alkalisch reagirte und durchdringend dem Coniin ähnlich betäubend roch. Dieses Destillat wurde mit Schwefelsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet, das zurückgebliebene Salz mit absolutem Alkohol behandelt, ungelöst gebliebenes schwefelsaures Ammoniak abfiltrirt, das Filtrat durch Verdunsten von Alkohol befreit und der Rückstand mit Kalilauge destillirt. Dabei entwickelte sich wieder ein höchst betäubender und so beschaffener Geruch, dass ihn nach Felletár's Ansicht jeder Sachkundige sogleich für den vom Coniin erklärt haben würde. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt, dieser nach Aufnahme der Base von dem Wasser getrennt und abdestillirt, wobei aber nach Abdestillation des Aethers die rückständige Base, als sie zum Austreiben der letzten Reste von Aether etwas zu stark erhitzt wurde, eine braune Farbe bekam und zerstört wurde, womit nun Felletár's Versuche endigten. Der vorher übergezogene Aether enthielt nur höchst geringe Mengen von der Base.

Felletár erklärt diese Angaben nur für das Resultat eines vorläufigen Versuchs, der aber doch jedenfalls die Existenz einer flüchtigen Base in den Früchten darlege, von welcher es noch zweifelhaft bleibe, ob sie Coniin sey oder nicht. — Auffällig ist dabei, dass nicht einmal der Geschmack geprüft wurde, der darüber doch schon etwas mehr hätte andeuten können. Das Vorkommen von Coniin in diesen Früchten sieht nicht wahrscheinlich aus. Nachprüfungen werden wohl nicht lange auf sich warten lassen.

Nicotiana Tabacum. Für die Bereitung und quantitative Bestimmung des Nicotins in den Tabacksblättern gibt Liecke (Journ

de Ch. méd. 5 Ser. IV, 67) ungefähr dasselbe Verfahren an, wie Wittstein (Jahresb. für 1862 S. 30). Man soll nämlich die trocknen Blätter 3mal nach einander mit einem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser ausziehen, die vermischten Auszüge bis zum Extract verdunsten, dieses Extract mit seinem gleichen Volum Alkohol extrahirend behandeln, den entstehenden Auszug abfiltriren, den Rückstand auf dem Filtrum mit Alkohol nachwaschen, das Filtrat, welches nun alles vorhandene Nikotin als schwefelsaures Salz enthält, bis zur Trockne verdunsten und aus dem Rückstande das Nikotin mit Kalihydrat abdestilliren zuletzt bei +260°. Das Weitere ist nicht angegeben worden, kann aber aus Wittstein's Angaben ersehen werden.

Mandragora officinalis. Ueber die *Alraunwurzel* theilt Landerer (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 423) einige seltsame Nachrichten mit. Sie ist in Griechenland und im ganzen Orient bekannt und bei vielen Krankheiten in Anwendung. Dieselbe darf aber bei der Herausnahme aus der Erde nicht mit Menschenhänden berührt werden, und soll man sie daher für dieselbe durch Wegräumen der Erde um sie herum bis zu einer gewissen Tiefe blosslegen, dann mittelst eines Stricks an den Schweif eines Hundes befestigen und diesen zum Herausziehen antreiben!

Landerer bekam einige Pfunde von dieser giftigen Wurzel von Corinth, und als er daraus Atropin darzustellen versuchte, bekam er diese Base nicht im krystallisirten Zustande, sondern statt dessen eine amorphe Masse, welche sehr scharf und bitter schmeckte, und welche die Pupille nur schwach erweiterte.

Gentianeae. Gentianeen.

Chironia chilensis. Diese bekanntlich in Chile einheimische und dort unter dem Namen *Cachanlaguan* sehr gebräuchliche Gentianee (Jahresb. für 1844 S. 55 und für 1855 S. 41) ist von Leboeuf (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VIII, 211) analysirt worden, und hat derselbe nach Procenten gefunden:

Bitterstoff	9,00
Grüne wachsartige Materie	5,50
Chlorophyll	2,50
Bitter schmeckende ölige Substanz	12,44
Krystallisirbare Substanz	
Eine schwarze saure Substanz	
Eine schwarze neutrale Substanz	
Rothen Farbstoff	
Stärke und Gummi	
Pflanzenskelett	59,66
Salze	3,90
Wasser	7,00

Hiernach würde diese Pflanze viel mehr Bitterstoff enthalten, als unsere Erythraea Centaurium (Jahresb. für 1866 S. 70) und daher wirksamer seyn.

Um den *Bitterstoff* daraus zu erhalten, wird die Pflanze zerschnitten und zerstampft, 24 Stunden lang mit Wasser macerirt, der gebildete Auszug abcolirt und abgepresst, der Rückstand bis zur Erschöpfung wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, alle Auszüge vermischt, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt, und bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieses Extract wird 24 Stunden lang mit der 5fachen Menge Aether unter öfterem Durchschütteln digerirt, der Aether-Auszug abgeschieden und auf einem Wasserbade verdunstet, wobei eine mit kleinen Krystallchen vermischte, bittere und ölige Masse zurückbleibt. Der von Aether nicht gelöste Theil des Extracts wird in Alkohol gelöst und die dabei zurückbleibende saure schwarze Substanz entfernt, worauf die davon abgeschiedene Lösung den Bitterstoff beim Verdunsten zurücklässt. Ueber die Eigenschaften derselben ist nichts weiter angegeben.

Rubiaceae. Rubiaceen.

Rubia Tinctorum. Auf die Erfahrung, dass sich das *Purpurin* schon bei +25 bis 55° in Wasser löst, das *Alizarin* aber erst von +75° an in Wasser zu lösen beginnt, hat Leitenberger (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1279) das folgende Verfahren zur Bereitung beider Farbstoffe aus dem Krapp gegründet und ein Patent darauf genommen.

Der Krapp wird *zuerst* mit Wasser angerührt und mit eingeleitetem Wasserdampf auf +25° bis 55° erhitzt, nach einiger Zeit erkalten gelassen, der Auszug abgeschieden und der rückständige Krapp in derselben Art noch so viele Male ausgezogen, bis sich das Wasser nicht mehr färbt. Die vermischten und geklärten Auszüge werden mit Kalk- oder besser Barytwasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, mit so viel Salzsäure behandelt, als der Kalk oder Baryt zur Sättigung bedarf, das dabei sich ausscheidende Purpurin abfiltrirt und, wenn man will, durch Auflösen in Holzgeist etc. noch weiter gereinigt.

Der mit Wasser bei +25 bis 55° ausgezogene Krapp wird *darauf* getrocknet und so oft wiederholt mit Holzgeist ausgekocht, als sich derselbe damit noch färbt. Die vermischten und filtrirten Auszüge werden unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Purpurin als Hydrat abscheidet. Nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen ist es fast chemisch rein, und kann nun beliebig nach bekannten Vorschriften völlig gereinigt werden.

Coffea arabica. Ueber die Caffeesorten der französischen Colonien, besonders auf *Reunion* (Bourbon) macht Henkel (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 494) einige statistische Mittheilungen, und zwar nach einer kleinen Schrift von Rambasson: „Les Colonies françaises 1868".

Als 1715 der Capitain eines französischen Schiffes einige mit reifen Früchten besetzte Zweige des Coffea arabica von Mocca mit

nach Bourbon brachte, erkannten die Eingeborenen daran, dass dieser Strauch auch auf Bourbon einheimisch war, und von da an entspann sich ein reges Streben, denselben zur Gewinnung von Caffe in immer grösserer Ausdehnung zu cultiviren, aber nachdem die Plantagen einen ansehnlichen Umfang erreicht hatten, sind sie dann auch allmälig wieder beschränkt worden, als man in der Cultur des Zuckerrohrs und Bereitung von Zucker eine viel lukrativere Industrie erkannt hatte, so dass die Caffe-Plantagen jetzt nur noch einen Umfang von 2156, dagegen die von Zuckerrohr schon einen Umfang von 62,000 Hectaren haben, und daher beide Plantagen zusammen fast 1/4 der ganzen Oberfläche von Bourbon bedecken.

Daraus erklärt sich, wie 1856 über 500,000 und 1861 nur noch 62,045 Kilogrammen Caffe von der Insel Bourbon exportirt worden sind.

Anfänglich wurde nur der einheimische Coffea arabica cultivirt, bis später, als der davon erzielte Caffe sich von geringerer Güte wie der aus Mocca in Arabien herausgestellt hatte, auch Plantagen mit von Mocca herbeigeschaften Pflänzlingen errichtet wurden, in Folge dessen es nun folgende *Bourbon-Caffesorten* gibt a) *Mocca*, aus den Plantagen von arabischen Pflänzlingen, dem echten Mocca-Caffe von Yemen wohl sehr ähnlich, aber weniger gewürzhaft; b) *Leroy*, gelbgrünlich, hornartig, stellenweise noch mit der zarten Samenhaut versehen, weniger angenehm wie a; c) *D'Eden*, sehr klein, fast rundlich, hell gelbbräunlich (scheint jetzt häufig als Mocca-Caffe in unseren Handel zu kommen); d) *Merron*, die Samen von

Coffea mauritiana Lam. (auf Bourbon und Mauritius), sind 1,5 C.-M. lang und nur 0,3 C.-M. breit, fast kahnförmig gekrümmt, an beiden Enden spitz auslaufend, gelbröthlich, mit grauschwärzlichen Flecken, wenig aromatisch und etwas bitter.

Als auf Bourbon gebräuchliche *Surrogate* für Caffe führt Rambasson auf die Samen von Cassia occidentalis, Baconia caffeoides und Phychotria citrifolia.

Im Jahresberichte für 1849 S. 47 und 1850 S. 101 ist ferner Rochleder's Erfahrung mitgetheilt worden, dass das *Caffein* durch den Einfluss von Chlor in Methylamin (Formylin) = $C^2H^{10}N$ und in Amalinsäure verwandelt werde. Personne (Compt. rend. 1868 I. No. 9) hat nun nachgewiesen, dass das Caffein auch beim Rösten der Caffebohnen einem grossen Theil nach zersetzt wird und dabei ebenfalls viel Methylamin liefert, welches nur einem kleinen Theil nach mit den Dämpfen beim Rösten weggeht und daher grösstentheils in den gerösteten Caffebohnen zurückbleibt. Man kann es daher daraus darstellen, wenn man sie mit Wasser auszieht, den Auszug mit Kalk destillirt und das Destillat weiter behandelt, wie für die Darstellung von Methylamin bekannt ist.

Für sich allein bleibt das Caffein beim Erhitzen fast ganz unverändert und liefert kein Methylamin; erhitzt man dagegen gerbsaures Caffein bis zu +250 bis 300°, so sublimirt zwar auch

eine kleine Menge unverändertes Caffein, aber der grösste Theil desselben zersetzt sich in der Art, dass aus den Dämpfen viel Methylamin in bekannter Weise erhalten werden kann, woraus Personne schliesst, dass das Caffein den zur Bildung von Methylamin nöthigen Wasserstoff aus der sich ebenfalls zersetzenden Gerbsäure entnehme.

Wie Caffein und Thein, welche beiden Basen bekanntlich als identisch betrachtet werden, doch verschieden zu seyn scheinen, werde ich weiter unten in der Pharmacie beim „Caffeinum" angeben.

Cinchoneae. Cinchoneen.

Cinchona. Die *Quinologie* hat auch in diesem Jahre wiederum mehrere interessante Beiträge erhalten.

Cultur der Chinabäume. Den im vorigen Jahresberichte, S. 78, mitgetheilten Nachrichten über den Stand der Chinabäume in den Plantagen

Auf *Java* sind rasch darauf (Tijdschrift voor wetenschappelyke Pharmacie III, 383) neue Angaben über die Fortschritte derselben im zweiten Viertel des Jahres 1867 gemacht worden, welche in einem so kurzen Zeitraum von 1/4 Jahr eine wohl kaum erwartete Vermehrung der Chinabäume ausweisen, wie die folgende Uebersicht darlegt. Es haben sich nämlich seitdem die Exemplare

Cinchona Calisaya	von	342,717	zu	397,699
Cinchona succirubra	„	2,932	„	3,269
Cinchona Condaminea	„	11,054	„	15,418
Cinchona lancifolia				617
Cinchona micrantha				78

vermehrt, in Folge dessen die Anzahl von Cinchona lancifolia sich zwar gleich geblieben ist, dafür aber die der übrigen sich wesentlich vermehrt hat, und 78 Exemplare der Cinchona micrantha als ganz neu dazu gekommen sind.

Die Witterungs-Verhältnisse während dieses Vierteljahrs waren für das Wachsthum der Chinabäume so günstig gewesen, dass sie nichts zu wünschen übrig liessen. Auch wird die Bewirthschaftung der Plantagen mit aller Macht fortgesetzt.

Von den Samen der Cinchona Condaminea, C. succirubra und C. micrantha, welche von Madras und Ceylon hierher gesandt worden, waren nur sehr wenige aufgegangen.

Sehr erfreuend sind hier auch die officiellen und besonderen Mittheilungen entgegen genommen worden, dass die Rinde der Cinchona Pahudiana, welche gerade von englischen Autoritäten immer für werthlos erklärt worden war, nach einer neuen Untersuchung von Seiten der Makler in London endlich doch für sehr brauchbar erklärt und selbst über viele bekannte Handelssorten gestellt worden ist. Am wichtigsten ist ein Ausspruch, welchen Howard in einer Versammlung der „Linnaean Society in London" darüber gethan hat. Der gegenwärtigн Marktpreis der Cortex Cinchonae Pahudianae ist 1 1/2 bis 2 Holl. Gulden für 2 Pfund.

Man wird die Cinchona Pahudiana daher nun doch wohl nicht ganz verlassen, wie solches nach meinem vorigen Referat zu erwarten stand.

Die Geschichte, wie es gekommen ist, dass man die Cinchona Pahudiana so in Misskredit brachte und sie gar für Brennholz erklärte, hat De Vry (N. Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland. 1868 p. 33) speciell dargelegt.

Aus *Indien* hat Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 317) eine *achte* Sendung von Chinarinden zur Prüfung auf ihren Gehalt an Chinabasen empfangen. 2 dieser Proben hat er selbst analysirt, und sowohl die eine davon zur Controle und eine dritte Probe derselben zur chemischen Abschätzung an De Vry gesandt, der auch schon seinen Bericht darüber den Angaben von Howard (am angef. O. p. 319) anschliesst.

Die zunächst von Howard geprüfte China ist die dritte Regeneration der Rinde unter Moosbedeckung an demselben Stamm der Cinchona succirubra, von welchem er im vorigen Jahre (Jahresb. für 1867 S. 80) die zum zweiten Male unter Moosbedeckung regenerirte Rinde untersucht hatte. Da er nun von dieser Rinde noch eine Portion übrig behalten hatte, so untersuchte er jetzt dieselbe noch einmal vergleichend mit der neuen Portion sehr sorgfältig, um dadurch ein genaues Urtheil zu erzielen, in wie weit die Rinden bei ihren wiederholten Regenerationen (Jahresb. für 1867 S. 82) an einerlei Baum besser oder schlechter würden, und er bekam in Procenten aus der Rinde der

		zweit Reg.	drit. Reg.
Lufttrockne Chinabasen		10,60	11,20
wovon waren			
Cinchonin etc. (in Aether unlöslich)	=	1,90	1,80
Chinin etc. (in Aether löslich)	=	8,70	9,40

Offenbar hatte der Gehalt an Chinabasen etwas zugenommen. Da nun aber der Handelswerth der Chinarinden im Wesentlichen von dem Gehalt an dem mit Schwefelsäure ein krystallisirendes Salz bildenden Chinin abhängt, so suchte Howard die aus der Rinde der dritten Regeneration erhaltene Portion von Chinabasen vollständiger zu reinigen und von einander zu trennen, und dabei bekam er aus dem 11,2 Procent:

Chinin (als schwefelsaures Salz)	5,33	= 7,33	= 9,0
Chinin (unkrystallisirbares)	2,00		
Cinchonidin		1,14	
Cinchonicin		0,53	

Diese Rinde der dritten Regeneration hatte im Ansehen schon mehr Aehnlichkeit mit der China de Quito rubra aus deren Heimath wie die der zweiten Regeneration.

Darauf untersuchte Howard die ihm zugekommene Rinde der Wurzel von einer 7 Jahr alten Cinchona succirubra, insbesondere um dadurch zu erfahren, ob es empfehlenswerth sey, die Chinabäume (ähnlich wie Rubia Tinctorum) hauptsächlich der Wurzel

wegen anzubauen, wie neuerdings vorgeschlagen worden war, und er bekam daraus nach Procenten

Chinin (als schwefelsaures Salz)	1,75	6,25	12,75
Chinin (unkrystallisirbar)	4,50		
Cinchonin		3,00	
Cinchonicin, Gummi und Harz		3,50	

Die Summe der Chinabasen erscheint also eben so ausserordentlich gross, wie der Handelswerth gering, indem das mit Schwefelsäure ein krystallisirendes Salz bildende Chinin merkwürdig wenig darin vorkommt, so dass ihr Werth mehr mit dem der Wurzelrinde von der Cinchona Calisaya josephiana übereinstimmt.

Von dieser Wurzelrinde der Cinchona succirubra hat De Vry, wie schon erwähnt, eine Portion empfangen und analysirt und daraus 11,75 Procent Chinabasen und 0,467 Chinovin bekommen. Von den 11,75 Procent Chinabasen, waren nur 4,31 Procent in Aether löslich, und diese betrafen nur unkrystallisirbares Chinin, während De Vry das mit Schwefelsäure ein krystallisirendes Salz bildende Chinin, wovon Howard 1,75 Proc. erhalten hatte, nicht darin antraf.

Die dritte Rindenprobe, welche De Vry, wie erwähnt, allein zur Untersuchung übergeben bekam, war ebenfalls eine Wurzelrinde von der Cinchona succirubra, und erhielt derselbe daraus 11,743 Proc. Chinabasen, wovon Aether 4,774 Proc. auflöste, wovon wiederum der grösste Theil nur amorphes Chinin betraf. Der von dem Aether nicht gelöste Theil bestand grösstentheils aus wahrem Cinchonin nur mit Spuren vom Cinchonidin.

Auf *Jamaika* macht der hier unternommene Anbau der Chinabäume (Jahresb. für 1865 S. 42) ebenfalls erwünschte und sehr viel versprechende Fortschritte, indem Thomson (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 166) in einer ausführlichen Mittheilung darüber unter anderen anführt, dass dort am Ende 1867 bereits schon 25000 Chinabäumchen erzielt worden wären, nämlich 1500 Cinchona Calisaya, 14000 Cinchona succirubra, 5000 Cinchona officinalis, 1500 Cinchona micrantha und 3000 Cinchona Pahudiana.

Werth der Wurzelrinden von Chinabäumen. Gestützt auf die Resultate chemischer Prüfungen der Rinden von verschiedenen Theilen der auf *Java* und auch in *Ostindien* (an den Neilgherries bei Ootacamund) cultivirten Cinchona-Arten von ihm selbst und Anderen sucht De Vry (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1868 p. 193) die besonderen Vortheile zu demonstriren und zu begründen, wenn man bei der Ausbeutung der Bäume neben der Rinde vom Stamme, und Aesten auch die der Wurzeln mit einsammeln und verwerthen würde.

Wiewohl O. Henry, Delondre & Bouchardat (Jahresb. für 1855 S. 34) in der Wurzelrinde der Cinchona Calisaya ungleich weniger Chinabasen wie in der Stammrinde desselben Baums gefunden zu haben angaben, machte De Vry schon 1861 (Jahresb. für 1862 S. 47) bei den Rinden von der auf Java cultivirten Cin-

chona Pahudiana die entgegengesetzte Erfahrung, in Folge welcher er darauf seine vergleichenden Prüfungen der Rinden vom Stamm und der Wurzel nicht bloss der auf Java sondern auch der an den Neilgherries in Ostindien cultivirten Cinchona-Arten fortsetzte, deren Resultate er jetzt übersichtlich vorlegt, zunächst die, welche er bei der Analyse der Stamm- und Wurzelrinde von 8 Exemplaren der Cinchona Pahudiana bekam, woraus er an Chinabasen nach Procenten erhielt:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Stammrinde	0,500	1,274	0,090	Spur	0,31	0,496	0,684	0
Wurzelrinde	0,673	2,818	1,941	1,270	0,90	4,244	2,142	2,33

Darauf prüfte er in derselben Art vergleichend die Rinden von anderen, sowohl auf Java als auch bei Ootacamund cultivirten Cinchona-Arten, und bekam an Chinabasen nach Procenten von der

	Stammrinde	Wurzelrinde
Cinchona Pahudiana von Ootacamund	0,450	1,553
„ Calisaya von Java	1,750	0,820
	5,000	1,323
	3,443	2,877
	1,190	3,325
„ „ „ Ootacamund	1,890	3,100
„ lancifolia von Java	4,130	2,910
„ succirubra von Ootacamund	2,100	2,000
	2,657	7,514
„ micrantha von Ootacamund	2,791	4,166

Ausserdem fügt er das Resultat der Prüfung der Rinde von der auf Java gewachsenen Cinchona Calisaya hinzu, welche Maier & Moens auf Batavia gemacht haben, die aus der Stammrinde 3,676 und aus der Wurzelrinde 4,43 Proc. Chinabasen erhielten.

Ein vergleichender Blick auf diese Prüfungen weist offenbar aus, dass in dem Gehalt an Chinabasen in der Wurzelrinde und Stammrinde von einerlei Chinabaum wohl Schwankungen vorkommen, dass aber in den meisten Fällen die Wurzelrinde reicher an Chinabasen ist, wie die Stammrinde, und dass also De Vry mit vollem Fug berechtigt ist, wenn er neben den Rinden von Stamm und Zweigen auch die der Wurzeln einer besondern Berücksichtigung empfiehlt, und die dagegen gemachten Einwürfe zu entkräften sucht, wie z. B. die von Broughton (Jahresb. für 1867 S. 84) ausgesprochenen Zweifel, dass die Wurzelrinden der Chinabäume, wenn er auch aus der von der Cinchona succirubra 6 Proc. Chinabasen erhalten habe, doch keine lohnende Quellen werden dürften, weil sie zu dünn und sehr mühsam zu schälen wären. Dieser Einwurf ist allerdings nach De Vry nicht ganz unrichtig, jedoch nur dann von Bedeutung, wenn man die Wurzelrinden von 4 und mehrere Jahre alten Chinabäumen zu gewinnen versucht, aber nicht wenn man sie von Rinden 2 Jahre alter Bäume abschält.

Uebrigens kann das nun wohl nicht mehr zu bezweifelnde Resultat, dass die Wurzelrinden von Chinabäumen mehr Chinabasen einschliessen, wie die Stammrinden, oder doch wenigstens so viel

davon enthalten, um ihnen alle Berücksichtigung zuzuwenden, vielleicht bis auf Weiteres nur als Eigenthümlichkeit der cultivirten Chinabäume angesehen werden (Jahresb. für 1864 S. 67), welche dieselben in ihrer natürlichen Heimath nicht so allgemein besitzen, und dass Henry gleich wie Delondre & Bouchardat vielleicht doch wohl richtig beobachteten, als sie in der Wurzelrinde natürlich aufgewachsener Bäume relativ weniger Chinabasen fanden, ähnlich wie junge *cultivirte* Chinabäume (Jahresb. für 1860 S. 42 und für 1863 S. 27) überhaupt schon mehr Chinabasen erzeugt enthalten, wie junge Bäume in der natürlichen Heimath.

De Vry vergleicht dieses von ihm nachgewiesene Resultat mit der Vermehrung der Chinabasen in den Rinden der Chinabäume unter Moosbedeckung (Jahresb. für 1867 S. 81) und kommt dabei zu dem Schluss, dass hier auf 2 verschiedenen Wegen einerlei Resultat erzielt werde, nämlich gesteigerte Erzeugung der Chinabasen durch Abschluss des Lichts, der bei der Wurzelrinde durch Erde und bei der Stammrinde durch Moos bewirkt werde. Aber dann müssten auch die Wurzelrinden der Chinabäume in ihrer natürlichen Heimath im Allgemeinen reicher an Chinabasen seyn, als man bis jetzt nach den bisherigen Angaben anzunehmen berechtigt erscheint, da dem Ref. nur eine Angabe von De Vry (Jahresb. für 1864 S. 67) bekannt ist, wo die Wurzelrinde von der Cinchona lancifolia aus Südamerika einen Gehalt von 8,66 Proc. Chinabasen auswies. Jedenfalls muss dieser Gegenstand noch weiter verfolgt werden, aber wenn er sich bei den natürlichen Chinabäumen auch eben so gestalten sollte, so dürfte die Ausrottung junger Chinabäume zu eben so lukrativen Bewirthschaftungsregeln der Plantagen zu zählen seyn (Jahresb. für 1867 S. 78), wie sie in Südamerika nachtheilig werden könnte (Jahresb. für 1864 S. 62—63.)

Diese Nachweisungen von De Vry dürften endlich vielleicht dazu beitragen, die so allgemein in Misskredit gerathene Cinchona Pahudiana der gänzlichen Vernachlässung in den Plantagen (Jahresb. für 1867 S. 78) zu entziehen.

Werthbestimmung der Chinarinden. Zur Aufnahme in die 6. Ausgabe der „Pharmacopoea austriaca" schlägt Schneider (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 351) das folgende für alle 3 officinellen Chinarinden gemeinschaftliche Verfahren vor:

Von Königschina und der rothen China werden 20 und von der braunen China 50 Grammen angewandt. Man vermischt sie gepulvert mit $1/4$ ihres Gewichts Kalkhydrat, zieht die Mischung bis zur Erschöpfung mit der 10fachen Menge heissem 90procentigen Alkohol aus, säuert die vermischten und filtrirten Auszüge mit Essigsäure an, destillirt darauf den Alkohol ab, verdunstet den Rückstand im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in essigsäurehaltigem Wasser wieder auf, filtrirt, verdunstet das Filtrat auf ein geringeres Volumen, fällt es mit Kalkhydrat, wäscht den Niederschlag mit Wasser, trocknet ihn, löst wieder in Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne und wägt den

Rückstand als Chinabasen. Gefordert wird, dass diese von der China rubra nicht unter 3,75, von der China regia nicht unter 2,5 und von der China fusca nicht unter 1 Procent betragen.

Es ist wohl zu wünschen, dsss dieses Verfahren nicht in die Pharmacopoe aufgenommen wird, theils wegen des Verlusts durch die vielen Operationen und durch die Löslichkeit der Chinabasen in dem zum Fällen im unvermeidlichen Ueberschuss angewandten Kalk, und theils weil es wenigstens von der China regia keinen sicheren Begriff ihrer Richtigkeit geben kann, indem diese fast nur Chinin enthalten soll und das, was man wägt darüber nicht entscheidet. Hätte man z. B. die derselben so höchst ähnliche China huanuco plana in Händen, so würde sie vielleicht die geforderte Menge von Chinabasen geben, aber das, was man wägt, würde fast nur Cinchonin seyn.

Dieses Verfahren ist nahezu dasselbe, wie das von Van der Burg (Jahresb. für 1866 S. 93.) Mir will es scheinen, dass die von Claus (Jahresb. für 1863 S. 30) angegebene Methode den Zweck, so weit es hier erforderlich ist, am einfachsten und richtigsten erreichen lässt.

China de Puerto-Cabello. Diese neue China (Jahresber. für 1867 S. 89) liefert, wie Lindenmeyer (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 290) durch Versuche ermittelt hat, nach dem Trocknen bei +100° und sorgfältigem Einäschern 3,9211 Procent Asche, in 100 Theilen bestehend aus

Kali	11,509	Schwefelsäure	0,511
Natron	1,451	Phosphorsäure	2,670
Kalk	41,887	Kohlensäure	35,264
Magnesia	2,741	Kieselsäure	1,651
Thonerde	0,488	Manganoxyd	0,245
Eisenoxyd	0,378	Chlornatrium	0,916

Natürlich sind darin die vorstehenden Basen mit den daneben stehenden Säuren zu Salzen verbunden.

China spuria mag hier bis auf Weiteres eine Rinde genannt werden, welche Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 483) jüngst von Wiribal unter dem Namen *Bittere Rinde aus Venezuela* bekommen, schon früher einmal in einer Apotheke als *Cortex peruvianus* gesehen und später einige Male der *China de Carthagena* des Handels in einzelnen Stücken beigemengt gefunden hatte. Vogl hat sie nun sehr genau characterisirt, ohne über ihren Ursprung etwas anderes als ihre Herkunft aus Venezuela angeben zu können.

Sie bildet harte, schwere 4 bis 5 C.-M. breite, 6 bis 8 M.-M. dicke Halbröhren und Röhren, im Allgemeinen von dunkel zimmetbrauner Farbe. Die Aussenfläche ist ziemlich eben oder stellenweise mit dünnen, schwarzbraunen, weiss angeflogenen Borkenschuppen versehen. Ihre Innenfläche ist grobstreifig, der Bruch kurz und grobsplittrig. Sie schneidet sich eigenthümlich, fast hornartig mit Knistern und schmeckt bitter und sehr zusammen-

ziehend. Der *Querschnitt* ist hellzimmetbraun mit radial gerichteten, vereinzelten, grossen, als schwärzlichgraue glänzende Punkte schon dem unbewaffneten Auge sichtbaren Bastzellen.

Von der *Mittelrinde* ist zuweilen noch ein Rest vorhanden, aus tangential-gestrecktem Parenchym mit eigenthümlichen, ganz unregelmässigen, wie in einander geflossenen Stammzellen. In den meisten Rindenstücken ist bloss die *Innenrinde* erhalten. Diese zeigt zahlreiche, 2 Zellen breite, gestreckt verlaufende Hauptmarkstrahlen, deren Zellen wenig radial gedehnt sind. Die Baststrahlen sind durch einreihige Neben-Markstrahlen in 5, höchstens 6 Zellen breite Streifen getheilt. Als Grundgewebe enthalten sie ein gleichförmiges Bastparenchym mit Siebröhren, worin in weiten Abständen in ziemlich regelmässiger radialer Folge vereinzelte, ganz eigenthümliche, ausserordentlich umfangreiche (0,3 bis 1,0 M.-M. lange und 0,15 bis 0,35 im Durchmesser haltende), häufig die ganze Breite der Baststrahl-Canäle einnehmende Bastzellen eingetragen sind. Die Form dieser *Bastzellen* ist schwer zu beschreiben. Im Ganzen sind sie spindelförmig mit stumpf gespitzten Enden, nach alle Seiten kurze, stumpfe und knorrige Auswüchse aussendend, am Querschnitt kreisrund, eiförmig, rundlich-kantig oder nach einer Seite in eine Spitze vorgezogen etc. Sie sind so vollkommen verdickt, dass ihr Lumen höchstens als eine feine Spalte oder als ein Punkt erscheint. Grobe Porenkanäle fehlen ihnen ganz, dagegen verlaufen äusserst zahlreiche und feine, zum Theil ästige Linien von der fast geschwundenen Zellenhöhlung strahlenförmig gegen den Umfang, der von einer derben, deutlich hervortretenden primären Membran umsäumt wird. In der Längenansicht erscheinen die Bastzellen über und über mit feinen Punkten besetzt, die Profilansichten der strahligen Linien des Querschnitts welche demnach ausserordentlich feine und zahlreiche Porenkanäle darstellen. Ein ähnliches Verhalten hat Vogl noch bei keiner Bastzelle irgend einer Pflanze gefunden. Unter Wasser erscheinen die Bastzellen farblos, und ihre Verdickungsmasse zeigt erst beim Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure einige wenige dicke Schichten. Die Membranen der übrigen Zellen sind braunroth gefärbt. Die *Siebröhren*, welche etwa die Länge der Bastzellen erreichen, zeigen einfache, wenig geneigte Siebplatten und an ihren Seitenwänden eine Reihe sehr grosser quergestreckter Siebtüpfel, so dass sie fast das Ansehen von Netzgefässen besitzen.

Im Bau weicht also diese Rinde von allen Chinarinden durchaus ab; sie zeigt aber auch keine Aehnlichkeit mit irgend einer der bisher als falsche China beschriebenen Rinden. Am meisten nähert sie sich nach Vogl der Rinde von der Arariba rubra, indem dieselbe in der Mittelrinde ganz ähnlich geformte Ringzellen besitzt, sich aber davon schon wesentlich durch die sonderbaren Bastzellen unterscheidet. (Vergl. den ‚nachher folgenden Artikel „Arariba rubra“).

In den Parenchymzellen befinden sich kugelige Stärkekörner von 0,0044 bis 0,007 M.-M. Durchmesser und Gerbstoff. Die Sieb-

röhren führen eine zum Theil in Wasser und zum Theil in Alkohol lösliche formlose Masse. Zahlreiche Zellen des Bastparenchyms enthalten je eine Krystalldruse von oxalsaurem Kalk.

Nach einer vorläufigen Untersuchung von Prof. Schneider enthält die Rinde keine Spur von Chinabasen, dagegen eine reichliche Menge von Gerbstoff und Zersetzungsproducte davon, so wie eine geringe Menge von einem in Krystallen sich ausscheidenden, aromatisch nach Benzoesäure riechenden Körper.

Hymenodictyon excelsum Wallich. Ueber diesen Baum und insbesondere über seine Rinde, welche bekanntlich schon lange in unseren pharmacognostischen Büchern unter dem Namen

China indica figurirt, aber bis jetzt nicht in unseren Handel und Gebrauch gekommen ist, macht der bei den Chinaplantagen in den Neilgherries angestellte Chemiker Broughton (Jahresb. für 1867 S. 83) in dem „Pharmac. Journ. and Transact. IX, 418" verschiedene sehr interessante Mittheilungen.

Wie schon aus früheren Nachrichten bekannt, bewohnt dieser schöne Baum die Thäler der Circars in der Präsidentschaft Madras von Ostindien, und hat er mit den wahren Chinabäumen, namentlich mit der Cinchona peruviana eine solche Aehnlichkeit, dass ihn Pennant und Roxbourgh dazu gesellten und „Cinchona excelsa" nannten, in Folge dessen und wegen des chinaartigen bitteren Geschmacks der Rinde man diese davon in Indien und zwar mit Erfolg als ein Fiebermittel anwandte und sie auch für eine beachtenswerthe Quelle von Chinin halten zu können glaubte. Wiewohl die Rinde auch nach Ainslie eine derartige kräftige Wirkung besitzt, so konnte O'Shangnessy 1842 in der Rinde eines in dem botanischen Garten zu Calcutta vorhandenen Baumes doch keine Chinabase entdecken, und zu demselben Resultat ist nun auch Broughton bei der Untersuchung einer Portion frischer Rinde gekommen, die der Forstbeamte Morgan einem in der Nähe von Mudumully natürlich anfgewachsenen Baume entnommen und Broughton zugesandt hatte, und von der derselbe nur folgende unvollständige Beschreibung macht:

Die Rinde ist sehr dick, der Bast derselben locker und reich an grossen, holzigen, verdickten (bis wie weit ins Innere?) und erhärteten Zellen, so dass er beim Kauen ein knirschendes Gefühl bewirkt. Die frische Rinde schmeckt sehr bitter, hat aber die besondere Eigenthümlichkeit, dass ihr bitterer Geschmack so rasch verloren geht, dass sie nach einigen Tagen schon fast ganz geschmacklos geworden ist.

Anstatt einer wahren Chinabase fand Broughton in dieser Rinde eine ansehnliche Menge von

Aesculin auf folgende Weise: Die zerkleinerte Rinde wurde mit Wasser ausgekocht, die colirte Abkochung bis zu einem geringen Volumen vorsichtig verdunstet, dann mit Magnesia usta im Ueberschuss vermischt, damit zur Trockne abgeraucht, der Rückstand wiederholt mit starkem Alkohol extrahirt, von den vermischten und

filtrirten, prachtvoll fluorescirenden Auszügen der Alkohol grösstentheils abdestillirt und das rückständige Liquidum 12 Stunden lang kalt und ruhig gestellt, während welcher das Aesculin daraus in weissen prismatischen Krystallen so reichlich anschoss, dass dasselbe dadurch zu einer Masse erstarrte. Nachdem dasselbe dann ausgepresst und mit heissem Wasser einige Male noch umkrystallisirt worden war, besass es nicht allein alle Eigenschaften des längst wohl bekannten Aesculins, sondern auch, wie Broughton durch Elementar-Analysen bewies, die Zusammensetzung desselben und die Eigenschaft, sich durch Salzsäure in Aesculetin und in Zucker zu spalten (Jahresb. für 1864 S. 97.)

In Folge dieses Resultats ist Broughton der Meinung, dass die Rinde von Hymenodictyon excelsum als Surrogat der China für Indien ungefähr dieselbe Bedeutung habe, wie die Rinde von Aesculus Hippocastanum für Europa. Nach den Angaben zu schliessen scheint aber die Rinde von Hymenodictyon doch ungleich reicher an Aesculin zu seyn, und daher der von der Rosskastanie vorgezogen werden zu müssen.

Das erwähnte Geschmackloswerden der Rinde von Hymenodictyon excelsum erklärt Broughton dadurch, dass sich das nicht schwer lösliche und bitter schmeckende Aesculin derselben in das sehr schwer lösliche und wenig Geschmack besitzende Aesculetin verwandele, weil er dieses Spaltungsproduct in der fast geschmacklos gewordenen, aber noch nicht in der frischen Rinde fand.

Coutarea latiflora DeC. Von der Rinde dieses Baums theilt Henkel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 17) eine genauere Beschreibung nach Exemplaren mit, welche ihm durch Dr. Vorwerk vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonora der vereinigten mexikanischen Staaten) zugegangen waren.

Der Baum wächst in der Umgegend von Culiacan, und die Rinde davon wird von den Eingeborenen zu ähnlichen Zwecken wie Chinarinde verwandt. Dass die Rinde von der Coutarea speciosa (Portlandia hexandra) unter dem Namen „China de Pernambuco" als Fiebermittel benutzt wird, ist schon lange bekannt. Aber die Rinde von der Coutarea latiflora ist von Schaffner unter dem Namen

Cortex Copalchi s. *Copalquin* eingesandt worden, hat aber mit der Rinde, die wir unter diesem Namen kennen und von Croton pseudochina ableiten, gar keine Aehnlichkeit. Der Name muss also gegen

Cortex Coutareae gewechselt werden, um jeder Verwechselung vorzubeugen. Ist sie nun auch nicht officinell und in unserem Handel aufgetreten, so könnte sie doch einmal unter jenem unrichtigen Namen oder als eine China vorkommen.

Die neue *Coutarearinde* besteht aus 8 Zoll langen und etwa 1 Zoll im Durchmesser breiten, rinnenförmigen Stücken, welche an den Längsrändern etwas verdünnt, und in der Mitte eine Stärke von etwa 1 Linie besitzen. Die Aussenfläche ist von einem matt

gelblichen oder weissgrauen, weichen und leicht abreibbaren Kork bedeckt, welcher, stellenweise abgelöst, die darunter befindliche gelblich braune, fast schwärzliche Mittelrinde erkennen lässt. An stärkeren Exemplaren ist der Kork der Länge nach tief zerklüftet und auch stellenweise feine, aber tief eindringende entfernte Querrisse bemerkbar. An diesen Längsrissen, so wie auch auf dem Querschnitt erscheint der Kork aus abwechselnden gelblichen und rostfarbigen Schichten bestehend, welche sehr gleichmässig abwechseln. Auf dem Querschnitt erscheint ferner Mittel- und Innenrinde von braunröthlicher Farbe. Die Innenfläche ist matt gelblich-braun, fast schwärzlich, fein gestrichelt, der Bruch eben. Geruch besitzt die Rinde kaum, der Geschmack ist intensiv und rein bitter, durchaus nicht gewürzhaft. Der anatomische Bau zeigt wenig Bemerkenswerthes: der Kork besteht aus regelmässigen radialen Reihen flacher Korkzellen, deren äussersten Reihen stark verwittert sind; eben so sind auch die Zellen der dunkleren Schichten stark zusammengesunken. Die Mittelrinde besteht aus einem braungefärbten, tangential gestreckten Parenchym, dessen Zellen spärliche Stärkekörnchen und Harzmassen enthalten. Der Bast wird von Baststrahlen gebildet, welche sich gegen die Peripherie zu keilförmig verschmälern und von breiten Markstrahlen getrennt sind. Das Gewebe der Bastkeile ist kleinmaschiger, als das der Mittelrinde, und enthält vereinzelte, rundliche, stark verdickte Bastzellen von goldgelber Farbe.

Nach Schaffner soll diese Rinde in ihrer Heimath besser, wie Chinarinde, Fieber heilen, in grösseren Dosen auch Brechen, starke Schweisse etc. hervorbringen, und überhaupt vielseitig angewandt werden, selbst von Veterinärärzten gegen häufige Geschwüre bei Pferden und Kühen etc., welche durch den Stich gewisser Insecten rasch eiternde Abscesse bekommen. Diese Rinde soll ferner eine Base enthalten, die Schaffner

Portlandin nennt, ohne sie zu characterisiren. Henkel glaubt sich zu erinnern, dass eine Base dieses Namens schon in der Rinde einer Portlandia aufgestellt worden sey. In der mir zu Gebote stehenden Literatur kommt jedoch der Name „Portlandin" nicht vor.

Arariba rubra. Die *Araribarinde,* deren chemische Untersuchung im Jahresberichte für 1861 S. 42 mitgetheilt wurde, ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 484) genau characterisirt worden.

Die Rinde stellt bis 12 M.-M. dicke, rinnenförmige Stücke dar, welche aussen mit aschgrauer, grobwarziger und zerklüfteter Borke bedeckt, unter dieser rostbraun, auf der Innenseite schmutzig purpurroth und im Bruche splittrig sind. Auf dem *Querschnitt* sind sie hell purpurfarbig, dicke, schwärzlichgraue und radial gereihte Bastzellen zeigend. Die Rinde schmeckt etwas bitter und sehr adstringirend.

Die sehr mächtige und geschichtete *Borke* besteht aus wechselnden Schichten von Plattenkork und epidermisartig verdickten

Peridermzellen, welche einen braunen harzigen, in Kalilauge sich mit gelber Farbe lösenden Inhalt führen und das Gewebe der Mittelrinde abgliedern. Diese *Mittelrinde* ist ein Parenchym von etwas tangential gestreckten Zellen mit eingeschlossenen Gruppen grosser unregelmässiger, wie in einander geflossener Steinzellen. Die *Innenrinde* zeigt 2 bis 3reihige und gestreckte Haupt-Markstrahlen und 1reihige Neben-Markstrahlen. Die von den letzten durchschnittenen Baststrahlen bestehen dem Grundgewebe nach aus dünnwandigem Bastparenchym und Siebröhren, welche am Querschnitte enger erscheinen, als die Zellen der Markstrahlen. In diesem Grundgewebe liegen vereinzelte, nur in den inneren Partieen ziemlich deutlich radial gereihte, sonst ordnungslos zerstreute, sehr (0,08 bis 0,1 Mm.) dicke, relativ (0,4 bis 1,2 Mm.) kurze, brüchig-spindelförmige Bastzellen, welche zum grössten Theile vollkommen verdickt erscheinen, mit sehr scharf hervortreten Schichten und spärlichen groben Porenkanälen, zum Theil jedoch ein weites Lumen besitzen. Ihre Verdickungsmasse ist gelblich gefärbt, ihre primäre Membran blass purpurfarbig; die übrigen Zellenwände besitzen eine purpurrothe Farbe.

Alle Parenchymzellen enthalten neben einem rothen, formlosen und zum Theil körnigen Farbstoff componirtes Stärkmehl in rundlich-eckigen Körnchen von 0,004 bis 0,008 Mm. Durchmesser, und in den meisten Zellen zeigen sich ausserdem noch zahlreiche winzige oder wenig grössere farblose Krystalle von oxalsaurem Kalk. Die Siebröhren führen nur Farbstoff und daneben in kleiner Menge auch feinkörnige Stärke. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, theilweise löslich in heissem Wasser, und völlig löslich mit gelber Farbe in kaustischen und kohlensauren Alkalien, so wie auch in Mineralsäuren.

Oleineae. Oleineen.

Olea europaea. In den Blättern, Blüthen und Früchten des Olivenbaums hat De Luca (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIV, 350) einen Gehalt an *Mannit* gefunden.

Uebergiesst man die Blätter bis zur Bedeckung mit starkem Alkohol und lässt man sie damit ruhig stehen, so bedecken sich die Blätter mit nadelförmigen, sternförmig gruppirten Krystallchen. In ganz jungen Blättern ist der Gehalt noch gering, er nimmt darin aber dann allmälig zu, dagegen während und nach der Blüthe wiederum ab, so dass er ganz verschwindet, wenn die Blätter anfangen gelb zu werden. Zur rechten Zeit kann man auch mit Wasser viel Mannit daraus ausziehen und gewinnen.

Uebergiesst man ferner die Blüthen im July mit starkem Alkohol, so scheidet dieser nach einiger Zeit den Mannit schon aus, wenn man ihn abfiltrirt und abkühlt. Am meisten Mannit enthalten die Blüthen vor der Befruchtung, nach welcher er darin wieder abnimmt und allmälig ganz verschwindet.

Die Früchte enthalten den Mannit nur nach ihrer ersten Entwickelung, worauf er allmälig abnimmt und in reifen Früchten ganz verschwunden ist.

Fraxineae. Fraxineen.

Fraxinus excelsior. Die *Rinde* der Esche ist von Gintl (Journ. für pract. Chemie CIV, 491) nur beschränkt, aber dafür die im Frühjahr gepflückten frischen Blätter derselben um so ausführlicher auf ihre wesentlichen Bestandtheile chemisch untersucht worden. In der im Frühjahr gesammelten

Cortex Fraxini fand er ausser Gerbsäure die darin schon bekannten Körper *Fraxin* und *Fraxetin* (Jahresb. für 1859 S. 41) und zeigte, dass das letztere in deutlich nachweisbarer Menge schon fertig gebildet darin vorkommt. *Quercitrin* konnte dagegen nicht erkannt werden. In den

Eschenblättern fand er dagegen

Inosit	Gummi
Mannit	Traubenzucker
Quercitrin	

Fraxin, Fraxetin und Chinasäure konnten darin aber nicht aufgefunden werden.

Der *Inosit* ist dieselbe Zuckerart, welche schon im Fleisch, Phaseolus vulgaris etc. aufgefunden worden ist (Jahresb. für 1864 S. 203).

Von dem *Mannit* bekam übrigens Gintl nur 60 Grammen aus 50 Pfund frischen Blättern.

Fraxinus Ornus. In der *Manna* ist von Buignet (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VII, 401) ein beachtungswerther Gehalt an *Dextrin* nachgewiesen worden, der in der Thränen-Manna (Manna canellata) 20 Procent und in den anderen Mannasorten noch mehr beträgt. Zur Aufsuchung des Dextrins darin wurde er dadurch veranlasst, dass die natürliche Manna ein energisches Rotationsvermögen nach Rechts besitzt, welches von dem darin gefundenen Gehalt an Dextrin abhängig ist, dagegen nicht von dem in derselben vorkommenden Zucker, indem die Manna dasselbe Rotationsvermögen noch besitzt, nachdem der Zucker in derselben durch Gährung zerstört worden ist. Der Zucker in der Manna betrifft ferner ein Gemenge von gemeinem Zucker und von Invertzucker in einem solchen Verhältnisse, dass beider Rotationsvermögen ganz oder fast ganz aufgehoben worden ist, so dass also auch der Zucker nicht das Rotationsvermögen der Manna nach Rechts begründen kann.

Das Verhältniss des Dextrins zum Zucker verhält sich in allen Mannasorten wie 2 : 1 und es ist somit dasselbe, in welchem Dextrin und Zucker bei der Verwandlung von Stärke auftreten, woraus Buignet folgert, dass beide Bestandtheile schon in der lebenden Pflanze aus Stärke erzeugt worden seyen. Die summari-

sche Quantität von Dextrin und Zucker kann dagegen in den einzelnen Mannasorten sehr wechseln.

Umbelliferae. Dolden.

Cicuta virosa. Die Wurzel des *Wasser-Schierlings* ist von v. Ankum (Journal für pract. Chem. CV, 151) zum Gegenstande einer sehr genauen Untersuchung auf ihre wesentlichen Bestandtheile gemacht worden.

Zunächst suchte er daraus das schon von Albrecht & Scheife nachgewiesene flüchtige Oel darzustellen, und er bekam davon bei aller Sorgfalt nur 90 Grammen aus 15 Pfund Wurzeln, während Simon 180 Grammen aus 100 Pfund Wurzeln, also gerade 3 Mal so viel erhalten zu haben angibt.

Dieses Oel reagirte völlig neutral, setzte beim Abkühlen kein Stearopten ab, hatte 0,87038 spec. Gewicht bei +18° und bestand grösstentheils aus einem bei +166° siedenden Kohlenwasserstoff, welchen van Ankum

Cicuten nennt und den er nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzt fand, so dass er der Reihe von den sogenannten Camphenen angehört. Ein Aldehyd war in dem rohen Oel nicht aufzufinden.

Die Samen des Wasser-Schierlings enthalten dagegen ein ganz anderes Oel, wie schon Trapp (Jahresb. für 1858 S. 59) gezeigt hat, nach dessen Angaben es ein Gemisch von Cymen und Cuminol zu seyn scheint. Dieses Oel hat auch v. Ankum aus den Samen bereitet und es von dem der Wurzel sehr verschieden gefunden, aber nicht weiter untersucht.

Das Oel aus der Wurzel ist nach den Versuchen von v. Ankum *nicht* giftig, wie schon Simon beobachtet hatte, während Albrecht & Scheife dasselbe für giftig erklärten, deren Angaben somit irrig seyn müssen. Das Oel aus dem Samen kann auch wohl nicht giftig seyn, wenn es wirklich aus Cymen und Cuminol besteht.

Dann hat sich van Ankum sehr viele Mühe gegeben, den giftig wirkenden Bestandtheil in der Wurzel des Wasserschierlings darzustellen, allein es ist ihm nicht geglückt, daraus weder das von Polex und Wittstein aufgestellte flüchtige

Cicutin zu bekommen, noch auch einen anderen Körper zu isoliren, der die bekannten und festgestellten giftigen Wirkungen dieser Umbellifere besitzt. Die Existenz des Cicutins ist dadurch mithin sehr in Frage gestellt.

Scorodosma foetidum. Beim *Stinkasant* ist Schaer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1868 S. 9) ein grober Betrug vorgekommen. Derselbe betraf eine grössere Sendung in faust- und kopfgrossen Klumpen, welche wegen der schön rothen Farbe, die sie auf frischen Bruchflächen annahmen, jedenfalls von Scorodosma foetidum herstammen (Jahresb. für 1865 S. 52) und nicht von der

Narthex asa foetida. Wegen der homogenen, innen weissen und nach aussen dunkler gefärbten, und auch von heterogenen Gegenständen (Erde, Sand, Pflanzenreste etc.) ziemlich freien Substanz, glaubte Schaer anfangs eine der schönsten Sorten von Asa foetida amygdaloidea vor sich haben, aber bei einer genaueren Prüfung machte er die Entdeckung, dass die Klumpen (alle?) kleine und grössere Steine, wovon mehrere 8 Unzen und einer sogar 12 Unzen wogen, ganz versteckt eingeschlossen enthielten. Diese Steine hatten ein krystallinisch-körniges Gefüge und bestanden aus kohlensaurem Kalk mit wenig Talkerde, Eisenoxyd und Kieselerde (waren also gewöhnliche Kalksteine). Sie waren nicht sowohl eckig als abgeplattet-convex, hatten eine ähnliche Farbe, wie der Stinkasant im Innern und waren in der Substanz desselben so dicht eingekittet, dass man ihrer erst bei einer richtigen Untersuchung gewahr wurde, und dass sie offenbar nicht erst in unserem Handel hinein gekommen erschienen, sondern beim Gewinnen dadurch, dass man die Steine mit dem aus der Pflanze hervordringenden Milchsaft umfliessen und diesen daran vertrocknen liess.

Ein Betrug dieser Art war Schaer unbekannt, und er ist es meines Wissens auch in der Literatur; wohl aber haben Andere und so auch ich Steine in dem Stinkasant gefunden, die aber offenbar erst später und in anderer Art ein- oder angeklebt worden waren, zumal die sogenannte „Asa foetida petraea“ hier nicht in Betracht kommt (Jahresb. für 1859 S. 46), weil sie einen anderen Ursprung, eine andere Herkunft und Beschaffenheit hat.

Magnoliaceae. Magnoliaceen.

Drimys Winteri Forster. In jüngster Zeit ist aus Venezuela unter dem eigenthümlichen Namen

Cupido-Rinde ohne Nachweis der Abstammung eine Rinde in den europäischen Handel eingeführt und zum medicinischen Gebrauch angeboten worden, welche jedoch nach einer genauen Untersuchung und Beschreibung von Vogl (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 26) offenbar nur die Rinde von

Drimys Winteri var. *granatensis* L. seyn kann, wie dieselbe aus Neugranada auf den englischen Markt kommt und auf demselben *Pepper Bark* genannt wird, und über welche die speciellen Nachweisungen von Hanbury im Jahresberichte für 1862 S. 57 mitgetheilt worden sind. Vogl characterisirt diese Cupido-Rinde nämlich in folgender Art:

Rinnen- und röhrenförmige, harte, spröde, 8 bis 19 Cm. lange, 1 bis 1½ Cm. breite und 2 bis 4 Mm. dicke Rindenstücke; aussen hellbraunroth mit schmutzig oder röthlich weissem Kork, uneben grubig, hier und dort mit Querrunzeln und seichten Querrissen; auf der Innenfläche nelkenbraun, durch dicht stehende, längsverlaufende grobe Leisten eigenthümlich zerklüftet. Querschnitt hell braunroth, in der äusseren Hälfte mit tangential angeordneten, in der inneren mit radial gestellten, sehr ungleich grossen, nicht sel-

ten bis 1—$1^1/_2$ Mm. im langen Durchmesser betragenden glänzenden gelben Stellen. Im Bruche grobkörnig mit gelben Körnern und Strängen in einer braunrothen Grundmasse, einigermaassen an die Structur mancher Porphyre erinnernd. Geruch schwach aromatisch, aber der Geschmack ausserordentlich und anhaltend pfefferartig scharf.

Die *Aussenrinde* besteht aus 4 bis 5 Reihen am Querschnitt fast quadratischen Korkzellen mit dunkelbraunem, in Kalilauge zum grossen Theile löslichen formlosen Inhalt; die innersten Reihen haben dickere blassgelbe Wände. Die *Mittelrinde*, zu äusserst eine mehrreihige Schicht sehr dünnwandiger Korkmutterzellen enthaltend, ist schmal und etwa 15 bis 20 Zellen breit; sie wird aus am Querschnitt tangential gestreckten, aussen derbwandigen, nach innen zu schlafferen Parenchymzellen zusammengesetzt, welche spärlich sehr kleine runde oder selten comprimirte Stärkekörnchen in eine formlose rothbraune Masse eingebettet enthalten. Zwischen ihnen zerstreut kommen zahlreiche mit einem (unter Wasser) fast fast farblosen ätherischen Oel gefüllte Zellen vor. Die *Innenrinde* beginnt mit einem Kreise genäherter oder entfernt stehender Gruppen von Steinzellen. Diese Gruppen sind sehr ungleich gross, die meisten jedoch schon dem unbewaffneten Auge als die früher angeführten gelben Zellen sichtbar, bald aus wenigen bald aus sehr zahlreichen, im Allgemeinen grossen, abgerundet polygonalen oder parallelepipedischen Steinzellen zusammengesetzt, welche eine deutliche, jedoch meist enge Höhlung besitzen, von der aus grobe, häufig verzweigte Porenkanäle die dicken sehr deutlich geschichteten Wände durchbrechen. Unter Wasser gesehen sind letztere farblos. Mit Kalilauge färben sie sich unter Aufquellen citronengelb. Sie führen Luft, häufiger Reste eines rothbraunen in Kalilauge löslichen Inhalts. Zwischen den Steinzellengruppen findet man hie und da ein kleines Bündel von 3 bis 4, am Querschnitt rundlich polygonaler, sehr dickwandiger und langgestreckter Bastzellen. Einzelne dieser Bastzellen sind zuweilen mitten zwischen den Steinzellen eingeschlossen und nur schwer herauszufinden. Im übrigen Theile der Innenriude fehlen Bastzellen gänzlich. An die Innenseite des Steinzellenringes schliesst sich ein Gewebe an, das im Allgemeinen das Aussehen hat, wie der innere Theil der Mittelrinde und in diese zwischen den Steinzellenbündeln übergeht. Dieser Theil der Innenrinde wird vorzüglich durch die rasch und stark keilförmig nach aussen erweiterten Markstrahlen gebildet, von denen man an Querschnitten, welche längere Zeit in Kalilauge macerirt und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurden, deutlich primäre und secundäre unterscheiden kann. Erstere sind 3 Zellen breit und bestehen der Grundmasse nach aus dünnwandigen, im innersten Theil radial — im äusseren Theile tangential gestreckten Zellen. In diese Grundmasse ist, jedem Markstrahl entsprechend, eine radiale Reihe von Gruppen ähnlicher Steinzellen eingesenkt, wie sie oben beschrieben wurden. Im inneren Theile des Markstrahls sind diese Gruppen schmal, gleich ihren Zellen radial gestreckt,

weiter nach aussen keilförmig; ihre Grösse nimmt in derselben Richtung zu, so dass die grösste derartige Steinzellengruppe am Ausgange des Markstrahls in dessen weitestem, in die Mittelrinde übergehenden Theile liegt und sich fast auf den äusseren Steinzellenkreis anlegt. Das innere Ende des Markstrahls selbst wird in der Regel von einer solchen Gruppe eingenommen, welche keil- oder leistenförmig auf der Innenseite der trockenen Rinde vorspringt. Zwischen den primären Markstrahlen liegen breite Baststrahlen, welche von eine Zelle breiten secundären Markstrahlen in schmale radiale Streifen getheilt sind. Jeder der letzteren wird aus prismatisch-langgestreckten Bastparenchym und langen, eine ausserordentlich deutliche treppenförmige Tüpfelbildung der radialen Seitenwände zeigender Siebröhren zusammengesetzt und enthält eine Reihe weiter, am Querschnitte kreisrunder, am Längenschnitte etwas gestreckter, ziemlich dicht auf einander folgender Oelzellen, welche ausserdem ziemlich deutlich tangential geworden sind. Die Bastparenchymzellen sind enger als die Markstrahlenzellen und führen gleich diesen denselben Inhalt, wie die Parenchymzellen der Mittelrinde.

In Folge dieser anatomischen Verhältnisse ist es kaum möglich, diese Rinde mit einer anderen zu verwechseln, und namentlich ist das regelmässige Vorkommen so ausgedehnter isolirter Steinzellengruppen innerhalb der primären Markstrahlen für sie höchst characteristisch. Das Vorkommen derselben kann beim ersten Anblick leicht Veranlassung geben, sie für Bastständer und die Markstrahlen für Baststrahlen zu halten.

Hier erinnere ich an die Nachweisungen von Henkel, Hanbury etc., zufolge welcher einerseits die Naturform von Drimys Winteri nur an der sogenannten Magellansstrasse vorkommt, dass aber die Rinde davon schon seit Jahrhunderten völlig unzugänglich gewesen ist und daher ganz unbekannt geworden war, bis sie Berg in seiner Pharmacognosie S. 192 und Henkel nach einigen authentischen und von Lechler herrührenden Stücken genau zu characterisiren Gelegenheit hatten (Jahresb. für 1862 S. 58), und anderseits Drimys granatensis L., Drimys chilensis DeC. und Drimys mexicana DeC., nach Hooker nur in Granada, Chile und Mexico wachsende Spielarten von Drimys Winteri Forst. sind, von denen noch fortwährend die Rinde gesammelt und auch nach Europa versendet wird.

Vogl hatte nicht Gelegenheit, die Rinde von der Naturform des Drimys Winteri zu untersuchen, und er findet die von Henkel dafür gegebene Characteristik mit der von seiner Cupidorinde nicht völlig übereinstimmend (namentlich weil Henkel das Vorkommen von Steinzellengruppen in der Innenrinde nicht erwähnt, und weil derselbe in der Innenrinde Reihen von rundlichen dickwandigen und blassgelben Bastzellen gefunden zu haben angibt, welche fast an die der Chinarinden erinnern und gegen die Peripherie einzeln und gegen das Holz zu 2 neben einander stehen sollen), während Berg's Beschreibung der angeblich von der Na-

turform herstammenden Rinde so ziemlich mit der der Cupidorinde übereinstimmt. Inzwischen standen Vogl die in der Sammlung des Oesterr. Apothekervereins vorhommenden Rindenstücke von

Drimys Winteri var. *chilensis* zu einer genaueren und vergleichenden Prüfung zu Gebote, und zeigten diese in ihrer Structur eine solche Uebereinstimmung, dass man ihr denselben Ursprung zuerkennen kann, namentlich wenn man sie als eine jüngere Rinde des Baums auffasst, welche Auffassung dadurch unterstützt wird, dass sie stellenweise noch eine Oberhaut mit dicker Cuticula zeigt, und dass die Mittelrinde kleinere und grössere Steinzellengruppen besitzt, welche allerdings in der der Cupidorinde fehlen, wogegen man aber an der Aussengrenze der Innenrinde denselben Kreis von Steinzellensträngen findet, wie bei der Cupidorinde. Doch sind hier leichter, wie bei der Cupidorinde, Bastzellen nachzuweisen, welche meist an den Seiten der Steinzellenstränge liegen oder zwischen diesen in kleinen isolirten Bündeln. In den Markstrahlen, welche verhältnissmässig noch kurz sind, liegt meist in ihrem äusseren breitesten Theile eine einzige starke Steinzellengruppe; in den Baststrahlen sind Oelzellen relativ häufiger, nicht selten bis zu 20 in einem Baststrahle, und grösser. Alle Elemente sind im Allgemeinen kleiner.

Diesem nach kann die Cupidorinde wohl nur von einer Drimys-Art, und zwar von der Drimys Winteri *var.* granatensis herstammen.

Bei dieser Gelegenheit hat Vogl auch die *Malamborinde*, welche bis 1860 irrigerweise von Drimys granatensis abgeleitet wurde und daher auch der Cortex winteranus unterzuschieben versucht worden ist, so wie auch eine mit dem Namen „Cortex Costi amari“ bezeichnete und der Cortex winteranus vulgaris beigemengt angetroffene Rinde genauer untersucht und characterisirt, worüber ich weiter unten bei „Croton Malambo und Cinnamodendron“ das Nähere berichten werde.

Die nunmehro zugänglich gewordene Rinde von den Spielarten der Drimys Winteri in Granada, Venezuela, Chile und Mexico dürfte die Rinde von der Naturform dieses Baums, welche offenbar durch die vielseitigen Substitutionen ihren ursprünglichen Ruf als Heilmittel verloren hat, wahrscheinlich vollkommen zu ersetzen im Stande seyn, wenigstens ungleich besser wie alle ihr untergeschobenen ganz fremden Rinden. Apotheker müssen daher die Rinde von irgend einer oder allen den Spielarten herbeischaffen, Aerzte darauf aufmerksam machen und sie ihnen zur Disposition stellen, wenn nicht die Resultate aller solcher Bestrebungen, wie hier, todtes Capital werden und bleiben sollen.

Ranunculaceae. Ranunculaceen.

Aconitum Napellus und *Aconitum Lycoctonum*. Indem Hübschmann (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 405) sich für den Entdecker von *Napellin* und *Lycoctonin* erklärt, knüpft

er an seine im Jahresberichte für 1865 S. 55 referirten Angaben über *Acolyctin* und *Lycoctonin* das folgende Wort:

„Das Napellin besteht, ist aber in Aconitum Napellus in sehr kleiner Menge enthalten, daher es vielen Händen entschlüpfen und nicht ganz so leicht abscheidbar erscheinen mag. Die Darstellung des Napellins wird aber einfacher und leichter, wenn sich bestätigt, was ich heute mit Grund vermuthe, nämlich die Identität desselben mit dem Acolyctin, welches, wie ich früher erwähnt, im Aconitum Lycoctonum reichlicher auftritt."

„Das *Napellin* ist unlöslich in Aether und in Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Wasser. Das Acolyctin theilt ganz diese und andere Eigenschaften mit demselben. Es gelang auch beide vollständig weiss herzustellen, bis jetzt aber schwierig und mit viel Verlust."

„Das *Lycoctonin* ist dagegen, wie Aconitin, löslich in Aether und in Benzol, nur weniger reichlich. Es krystallisirt daraus, so wie aus Alkohol mit Leichtigkeit. Wasser nimmt fast nichts oder doch nur sehr wenig davon auf."

Ueber die Existenz und Bedeutung des Lycoctonins als eine dritte oder (wenn wir das im Jahresberichte für 1864 S. 87 angeführte Narkotin wirklich als hier vorkommend annehmen wollten) vierte Aconitbase steht allerdings noch keinem Anderen ein Urtheil zu, aber wenn Hübschmann auch die Entdeckung des Napellins in Anspruch nimmt, weil das von ihm aufgestellte Acolyctin damit identisch erscheint, und weil Chemiker das Napellin in Aconitum Napellus nicht hätten auffinden können (vergl. Jahresb. für 1866 S. 99), so dürfte er wegen der im Jahresberichte für 1857 S. 55 vorgelegsen Verhandlungen darüber vor Reclamationen vielleicht nicht ganz so sicher seyn, wiewohl er allerdings den Namen „Napellin" für eine angeblich gefundene Base aufstellte, die aber durch Schroff's Nachweisungen sehr problematisch erschien.

Es ist Hübschmann (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 189) ferner gelungen, von dem sogenannten *englischen Aconitin* (aus der Fabrik von Morson — Jahresbericht für 1857 S. 56), welches wir seitdem

Napellin nennen, eine 30 Gran wägende Probe zu bekommen und hat derselbe sie zu einer vergleichenden Prüfung ihrer Attribute mit denen des nach Geiger's Vorschrift dargestellten sogenannten *deutschen Aconitins* verwandt mit dem Resultate, welches schon Schroff durch seine pharmacologischen Versuche feststellte, dass es nämlich von diesem deutschen Aconitin wesentlich verschieden ist. Hübschmann nennt daher das englische Aconitin jetzt

Pseudoaconitin, aber ich denke, wir lassen ihm den einmal bekannt gewordenen Namen *Napellin*, um keine neue Missverständnisse in unsere Literatur zu bringen. Dieses Napellin besitzt nun folgende Eigenschaften:

Es ist ein höchst fein zertheiltes, schmutzig weisses und sehr anhaftendes Pulver, welches brennend aber nicht bitter schmeckt,

alkalisch reagirt, Säuren sättigt und völlig verbrennt. In siedendem *Wasser* bleibt es pulverförmig und schmilzt darin nicht. Von siedendem *Alkohol* bedarf es 20 Theile zur Lösung, wobei braune Flocken zurückbleiben, die sich allmälig zu Boden setzen, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit schiesst das Napellin begierig und sehr leicht in farblosen Krystallen an. In *Aether* ist es so schwerlöslich, dass 1 Theil Napellin davon in der Siedhitze 100 Theile zur Lösung bedarf, mit Zurücklassung von braunen Flocken, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit schiessen mit Leichtigkeit weisse Krystalle an. Noch schwerer ist es in Chloroform löslich, indem 1 Theil davon 230 Theile zur Lösung bedarf, aus der es beim langsamen Verdunsten krystallinisch zurückbleibt. Kaltes *Benzol* färbt es nur dunkel, aber beim Erhitzen löst es sich darin auf, und beim Erkalten scheidet es sich theils krystallisirt und theils als gefärbtes Pulver wieder ab. Es färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, auch nicht auf Zusatz von Salpeter. — Das wahre

Aconitin hat Hübschmann seit 25 Jahren aus Tausenden von Zentnern der frischen Wurzeln vom blau blühenden Sturmhut (Aconitum Napellus?) selbst nach Geiger's Vorschrift bereitet. Er nennt dasselbe *schweizerisches Aconitin*, weil es in einer echten Schweizerpflanze erzeugt und daraus in einem Schweizer Laboratorium wieder abgeschieden worden sey!

Er hat es als ein weisses, amorphes, etwas körniges und nicht an Papier haftendes Pulver erhalten. Dasselbe schmeckt sehr bitter und kaum brennend, reagirt alkalisch, sättigt Säuren und ist völlig verbrennbar. In siedendem *Wasser* erweicht es so, dass es knetbar wird und darauf beim Erkalten zu einer spröden Masse erhärtet. Zur Lösung bedarf es nur 4,25 Theile *Alkohol*, 2,6 Theile *Chloroform* und 2 Theile *Aether*, und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen als eine farblose, amorphe und glasglänzende Masse zurück, so dass es keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Vom kalten *Benzol* wird es zu Tropfen vereinigt und dann langsam aufgelöst. Concentrirte *Schwefelsäure* löst es mit gelblicher Farbe auf, und Salpeter verändert die Farbe nicht merklich.

Das englische Napellin war offenbar noch nicht ganz rein dargestellt worden, und wenn unsere Kenntnisse davon durch obige Angaben auch noch lange nicht genügend ermittelt erscheinen, so zeigt es sich von dem Aconitin doch schon sehr wesentlich verschieden, namentlich durch die schwerere Löslichkeit, durch die leichte Krystallisirbarkeit etc. — Hübschmann hält es noch nicht als erwiesen, dass dieses Napellin von einer Aconitum-Art herrühre.

Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 247) hat Hübschmann vorgeschlagen, das Napellin (englische Aconitin) *Acraconitin* und das Geiger'sche Aconitin *Picraconitin* zu taufen. Ich sollte jedoch denken, dass Hübschmann nicht darauf einzeht, weil er selbst fühlen wird, wie dadurch die wechselseitige Verständigung noch verwirrter würde, als sie es schon jetzt ist. Und was lassen denn die Namen *Napellin* und *Aconitin* zu wünschen übrig?

Roller & Widenmann (Pharmac. Journal and Transact. 2 Ser. X, 248) hatten endlich eine Probe von einem Aconitin an Merck in Darmstadt zur Beurtheilung gesandt, welches in London zu einem ungewöhnlich niedrigen Preis ausgeboten worden war, und theilen sie das von demselben auf Versuche damit gegründete und eingesandte Urtheil mit:

„Das erhaltene Aconitin ist von dem, welches ich rein bereite und als officinelles Aconitin führe, wesentlich verschieden. Das letztere ist nämlich in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich und kann daraus nicht krystallisirt, sondern nur als eine amorphe harzige Masse erhalten werden. In heissem Wasser wird es weich und knetbar, und es besitzt eine bestimmte alkalische Reaction. Das mir zugesandte Aconitin ist dagegen nur wenig löslich in Aether, auch löst es sich etwas schwerer in Alkohol und kann aus einer Lösung in heissem Alkohol beim Erkalten leicht in Krystallen ausgeschieden erhalten werden. Es löst sich ferner auch schwer in Chloroform, erweicht in heissem Wasser nicht, sondern es bleibt darin pulverig, und reagirt nur schwach alkalisch. Ist dieses englische Aconitin, wie kaum wohl zu bezweifeln, aus Aconitwurzeln bereitet, so dürfte es mit dem Aconellin oder Napellin identisch seyn, welche beiden Basen in Aconitwurzeln gefunden worden sind, und welche mit der mir zugesandten Probe sehr ähnlich zu seyn scheinen. Jedenfalls kann das erhaltene englische Präparat nicht als reines Aconitin angesehen werden. Auch haben sich die krystallinischen Aconitine des Handels bei Versuchen in Paris als weniger wirksam gezeigt, wie das amorphe."

Diese Angaben stimmen sehr gut mit denen überein, welche Hübschmann im Vorhergehenden über das englische Aconitin gemacht hat, aber nicht mit den Resultaten, welche Schroff bei der Prüfung der Wirkungen von Napellin bekommen hat, indem sich diese Base dabei so höchst giftig zeigte.

Polygaleae. Polygaleen.

Polygala Senega. Dass die *Senegawurzel* seit einigen Jahren ungleich spärlicher, wie früher, oder gar nicht mehr mit dem amerikanischen *Ginseng* (der Wurzel von Panax quinquefolius) untertermengt vorkommt, wird Praktikern wohl schon häufig aufgefallen seyn. Die Ursache könnte vielleicht darin bestehen, dass die Senegawurzel in neuerer Zeit im Westen der vereinigten Staaten von Nordamerika eingesammelt wird, und dass daselbst der Panax quinquefolius, dessen Wurzel ja immer wohl nur mehr zufällig als absichtlich unter die Senega gekommen zu seyn scheint, wenig oder nicht wächst. Nun aber hat Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für 1867 S. 392) der Senega dafür eine andere (auch von Müller bemerkte) Wurzel beigemengt gefunden, welche er von dem Cypripedium pubescens ableiten zu können glaubt, welche Pflanze in Michigan häufig vorkommt, und einige davon durch Procter erhaltene Wurzelexemplare bis auf einige unwesentliche Differenzen

damit übereinstimmten. Diese neue Beimischung ist von **Flückiger** in der folgenden Art sehr genau characterisirt worden.

Sie ist ein braunröthlicher, verworren hin und her gebogener, eigenthümlich aussehender Wurzelstock, welcher eine Länge von 2—3 bis gegen 9 Centimeter und eine Dicke von nur wenigen Millimetern hat. Er ist oft mit mehr als ein Dutzend grösserer oder kleinerer Stengelnarben versehen, welche nur an den jüngeren Exemplaren weit genug aus einander gerückt sind, um den Wurzelstock selbst noch deutlicher hervortreten zu lassen. Erlangt die Wurzelbildung eine grössere Stärke, so treibt sie kurze Aeste, die mit Stengelnarben endigen, so dass diese letzteren nun bei Weitem vorherrschen, sich als kreisrunde stark vertiefte Schüsselchen von mehr als 1 Centimeter Durchmesser dicht neben einander, gewöhnlich ungefähr in einer Ebene erheben. Aus den bisweilen becherförmig ausgehöhlten Stengelnarben ragen abgestorbene Gefässbündel heraus, welche an den jüngeren Enden einen langen, weisslichen Schopf darstellen, an den älteren Theilen des Wurzelsystems aber bis auf sehr kurze Reste abgefault sind. Das innere Gewebe ist weisslich. Am Grunde der Stengelnarben und an diesen selbst ist der Wurzelstock durch abgestorbene Blattscheiden nicht eben sehr deutlich geringelt. Ueberall gehen ziemlich gleichmässig 1 Millimeter dicke und bis über 1 Decimeter lange Nebenwurzeln nach den Seiten und nach unten ab. Ihre Farbe schwankt zwischen dunkelbraun und grau bräunlich; sie sind stark wellenförmig hin und her gebogen, daher dicht in einander gewirrt, obwohl ganz einfach. Ob der schwach dumpfe Geruch dieser Wurzelbildung zum Theil auf Rechnung der Senega zu setzen ist, ist nicht zu entscheiden. Der Geschmack ist widerlich und schleimig, doch weder kratzend noch scharf oder bitter.

Der Querschnitt des Wurzelstocks nimmt durch Jodlösung keine blaue Färbung an, lässt aber den Gefässbündelkreis mit gelber Färbung hervortreten. Bei stärkerer Vergrösserung nimmt man wahr, dass derselbe aus einer grösseren Zahl nicht scharf getrennter Gefässbündelstränge besteht. Dieser Kreis enthält im Innern noch ungefähr ein Dutzend gleicher mehr oder weniger bestimmt abgegrenzter Gefässbündel, welche in der Mitte und zwischen sich ein sehr beschränktes, aus grossporigen ziemlich weiten Zellen gebildetes Mark einschliessen. Nach aussen wird der Gefässbündelkreis umfasst durch mehrere Reihen enger verholzter Zellen, welche jedoch eine nicht so characteristische Kernscheide darstellen, wie in manchen anderen Monokotylen. Es ist nämlich leicht ersichtlich, dass die in Rede stehende Wurzelbildung einer in diese Abtheilung gehörigen Pflanze zugeschrieben werden muss. Das Rindengewebe ausserhalb des Gefässbündelkreises besteht aus 10 bis 12 Reihen derbwandiger, poröser Zellen. Auf dem Längsschnitte erscheinen dieselben etwas gestreckt, von der gewöhnlichen, mehr oder weniger deutlich 6eckigen Form; wie etwa in der Sarsaparilla, an Durchmesser den Treppen- oder Netzgefässen und noch mehr den Holzzellen des Innern sehr bedeutend überlegen.

Eine oder 2 der äussersten Zellenlagen sind mehr tafelförmig, doch immer noch von ansehnlicher Weite, und zeichnen sich durch braune Farbe ihrer Wände als Aussenrinde aus.

Im Wurzelstock selbst übertrifft der Durchmesser des gesammten Holzkörpers die Breite der Rinde um das Dreifache oder letztere bleibt noch mehr zurück, indem sie nach dem Aufweichen höchstens 1/2 bis 3/4 Millimeter breit ist. In den Nebenwurzeln jedoch, deren Querschnitt nach dem Aufweichen 2 Millimeter misst, nimmt der Holzkörper nur 1/8 des Durchmessers ein. Er ist in so fern einfacher gebaut, als sich bestimmter 12 bis gegen 20 Holzbündel an der Peripherie unterscheiden lassen, welche durch zarteres, kleinmaschiges Gewebe etwas aus einander gehalten werden, während das Centrum die grössten Gefässe ohne geschlossene Holzbündel und ohne bestimmtes Mark aufzuweisen hat.

Die Holzbündel sind (im Querschnitt) ganz an die Peripherie des Holzkörpers gerückt; zwischen je 2 derselben schiebt sich dort eine Reihe von 3 bis 6 Kernscheidezellen ein, welche den Cambialstrang abschliessen, der die Bündel trennt. Diese Kernscheidezellen sind ähnlich gebaut wie in den mexikanischen Sarsaparillsorten, d. h. nach innen und nach den Seiten, nicht nach aussen, mit sehr stark verdickten Wänden versehen. Die Rindenzellen der Nebenwurzeln zeigen keine Besonderheiten, sind jedoch zarter und weiter als im Wurzelstocke selbst.

Als Inhalt der Gewebe findet man in den parenchymatischen Zellen nicht sehr zahlreiche kugelige nur 5 bis 7 Mikromillimeter grosse Stärkekörnchen, eingebettet in Schleimklumpen, welche vorzüglich dann zur Anschauung kommen, wenn man feine Schnittblättchen unter Oel oder Weingeist betrachtet. Fügt man nun eine Lösung von Eisenchlorid in Wasser oder Aether bei, so tritt keine Färbung ein; die Klumpen wie das ganze Gewebe sind also frei von Gerbsäure. Dem entsprechend wird auch in einem Auszug der Wurzel mit Wasser durch Alkohol und durch Bleizucker eine reichliche Fällung hervorgerufen, so dass jener Zellen-Inhalt, welcher die Stärke begleitet, nicht sowohl Gummi als vielmehr sogenannter Schleim ist. Manche Zellen enthalten auch Krystallgarben von oxalsaurem Kalk.

Auf diese Wurzel muss daher fortan bei der Senega besonders gefahndet werden.

Krameriaceae. Krameriaceen.

Krameria. Ueber die Arten dieser Gattung und über die davon in den Handel kommenden *Ratanhiawurzeln* ist von J. G. S. Cotton eine sehr beachtenswerthe *These* bearbeitet worden. Bis jetzt liegt mir daraus nur eine sehr kurzgefasste Uebersicht der Resultate in dem „Journal de Pharmac. d'Anvers XXIV, 326" vor, die ich hier mittheile, bis mir einmal die These selbst zugegangen ist, und ich daraus ausführlicher und motivirender zu berichten im Stande bin. Von den nach Berg (Jahresb. für 1856 S. 48) exi-

stirenden Krameria-Arten führt Cotton nur 6 als Ratanhiawurzeln liefernd auf und reducirt davon 5 auf nur 2 Arten, so dass die übrigen 3 damit nur synonym sind, nämlich:

Krameria ruscifolia, wozu Krameria latifolia gehört.

Krameria tomentosa, wozu Krameria grandifolia und Krameria Ixina *var.* granatensis gehören, und

Krameria triandra R. & P., welche Art bekanntlich die allein nur officinelle

1. *Peruvianische Ratanhiawurzel* liefert, von der Cotton die folgenden Kennzeichen angibt: Sie ist cylindrisch, sehr wenig gebogen, an der *Oberfläche* braunröthlich und je nach dem Alter glatt oder schuppig; die *Rinde* daran ist nicht querrissig, und nur bei älteren Wurzeln spärlich längsrissig; die *Innenrinde* ist hellroth und die ganze Rinde fasrig, wenig am Holzkörper haftend und sich in grossen Streifen davon ablösend, auf dem Bruch unregelmässig fasrig und adstringirend schmeckend; der innere Holzkörper ist hellgelblich, längsfasrig und sehr zähe. Aether färbt sich mit der Wurzel schön roth; *kaltes* Wasser gibt damit einen hellgrünlichen und *siedendes* Wasser einen sehr schäumenden Auszug. In dem Wasser-Auszuge bringen kaustisches Kali und Natron nur eine dunklere Färbung ohne Niederschlag hervor; Bleiessig und Chlorbarium bilden darin einen gelblichen Niederschlag, während Quecksilberchlorid und Zinnchlorür beim Erhitzen eine intensiv rothe Farbe hervorbringen. — Die

2. *Granadaer Ratanhiawurzel* ist das Product von der Krameria tomentosa. Dieselbe ist nur kurz, gewunden, eckig, an der *Oberfläche* graulich, eingeschrumpft, selten mit wenig klaffenden Querrissen versehen, brüchig und am Holzkörper haftend, adstringirend aber nicht bitter schmeckend; die *Innenrinde* ist rothbraun; der *Holzkörper* sehr zerbrechlich. Aether löst aus der Wurzel eine schwärzliche Harzmasse; kaltes Wasser gibt damit einen dunkelrothen Auszug und kochendes Wasser ein sehr schäumendes und im Geruch an Ipecacuanha erinnerndes Decoct, welches durch kaustisches Kali und Natron gefärbt und gefällt wird, mit Bleiessig einen aschfarbigen und mit Chlorbarium einen schmutzig röthlichen Niederschlag gibt, aber durch Quecksilberchlorid und Zinnchlorür keine Färbung erfährt. — Für die

3. *Texas-Ratanhiawurzel* findet sich kein Ursprung angegeben, während Berg (Jahresb. für 1856 S. 51) als solchen die Krameria secundiflora angibt. Die Wurzel ist lang, gerade, an der *Oberfläche* grosser Stücke schwarz, glatt und mit Längs- und Querrissen versehen; die *Rinde* ist etwas schwammig, aber nicht am Holzkörper festhaftend, auf dem Bruch eben und nicht fasrig, adstringirend und nicht bitter schmeckend. Die *Innenrinde* ist marmorirt. Der eingeschlossene *Holzkörper* sehr zerbrechlich. — Von der

4. *Antillischen Ratanhiawurzel* unterscheidet Cotton ohne Angabe des Ursprungs 2 Arten:

a. *schwarze*. Dieselbe ist gerade, lang, cylindrisch, an der Oberfläche schwarz, glatt und matt; die *Rinde* zeigt zahlreiche

klaffende, tiefe und meist bis auf den Holzkörper eindringende Querrisse und an älteren Stücken auch Längrisse, ist sehr zerbrechlich, am Holzkörper haftend, auf dem Bruch eben, nicht fasrig, und von adstringirendem nicht bittern Geschmack. Die *Innenrinde* ist dunkel rothbraun. Der Holzkörper ist weisslich, kurzfasrig, sehr brüchig. Aether löst eine schwarze Harzmasse daraus auf. Kaltes Wasser gibt einen dunkelrothen Auszug und siedendes Wasser ein nach dem Schütteln nicht lange schäumendes Decoct, dessen Geruch an Ipecacuanha erinnert. Dasselbe wird durch kaustisches Kali und Natron gefärbt und gefällt, durch Bleiessig aschfarbig und durch Chlorbarium schmutzig röthlich gefällt, aber Quecksilberchlorid und Zinnchlorür färben das Decoct nicht. — Und

b. *braune*. Die Form ist der vorhergehenden gleich, aber die *Oberfläche* ist braun und statt der Quer- und Längsrisse nur längsstreifig. Die *Rinde* ist sehr zerbrechlich, am Holzkörper haftend, auf dem Bruch eben und nicht fasrig, der Geschmack adstringirend und nicht bitter; die *Innenrinde* ist weniger dunkelrothbraun, und der Holzkörper ist weniger zerbrechlich. Aether, kaltes und heisses Wasser verhalten sich damit eben so, wie mit der schwarzen Varietät, auch verhält sich der Auszug mit Wasser gegen kaustisches Kali und Natron, Bleiessig und gegen Quecksilberchlorid und Zinnchlorür nicht verschieden.

Die brasilianische Ratanhia (Jahresb. für 1865 S. 59) hat Cotton nicht mit aufgeführt. Ist sie vielleicht die braune antillische desselben? Nach den von Cotton angegebenen Merkmalen welche viel unvollkommner als die von Berg sind, kann nicht sicher darüber entschieden werden.

Cotton hält die Gerbsäuren in diesen verschiedenen Wurzeln für ungleich, aber für beständiger, als wie man sie gewöhnlich betrachtet, jedoch nicht allein durch Säuren sondern auch schon durch blosse Wärme in Ratanhiaroth und in Zucker spaltbar, welcher letztere die Lösung des ersteren beim Behandeln der Wurzeln mit Wassern befördern soll.

Die Ratanhiawurzeln sollen ferner einen flüchtigen Riechstoff und einen eigenthümlichen durch Säuren in Glucose übergehenden Zucker enthalten.

Cotton glaubt endlich, dass die Stammrinde der Krameria-Arten der Wurzelrinde von denselben substituirt werden könne.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Papaver somniferum. Das Kapitel vom *Opium* hat eben so interessante als wichtige Beiträge und Aufklärungen gewonnen, welche ich auf die folgenden einzelnen Referate vertheile.

Opium aegyptiacum. Ueber die gegenwärtige Opium-Industrie in Aegypten, wo bei der ehemaligen Stadt Theben ursprünglich die Fabrikation des Opiums erfunden worden zu seyn scheint, welches die grosse medicinische Bedeutung desselben begründet hat und

wegen seiner Vorzüglichkeit noch immer bei Aerzten durch das dem Opium selbst und mehreren Formen desselben hinzugefügte „thebaicum“ im Andenken erhalten wird, ungeachtet dasselbe schon lange nicht mehr in unseren Handel gekommen ist und daher nur noch unvollkommen geschichtlich bekannt war, haben wir von Figari-Bey (Journ. de Pharm. et de Ch. 5 Ser. VII, 37) mehrere interessante und, da derselbe als practischer Arzt und als *Pharmacien-inspecteur du service médical* in Aegypten fungirt, auch wohl zuverlässige Nachrichten erhalten, welche eine wesentliche Lücke in unserer Kenntniss von den Opiumsorten ausfüllen, indem wir daraus die dort befolgte Art in der Zubereitung, den Umfang derselben und die Beschaffenheit des erzielten Opiums, so wie auch die wahre Ursache erfahren, warum dasselbe nicht mehr in unseren Handel kommt.

Nach Figari-Bey hat der Papaver somniferum seine natürliche Heimath in Kleinasien und in den Niederungen von Persien, und sind davon die Varietäten mit purpurrothen, blass rosafarbigen und weissen Blumen seit nebelgrauer Zeit, nämlich schon lange vor der Eroberung von Aegypten durch die Araber, zur Gewinnung von Opium in Ober-Aegypten angebaut worden. Dieser Anbau hat niemals eine grosse Ausdehnung gehabt, und dienen dazu auch gegenwärtig nur noch kleine und von einander getrennte Areale, in Folge dessen auch die erzielte Quantität von Opium niemals eine hervorragende Bedeutung gehabt haben kann noch gegenwärtig hat.

Für diesen Anbau ist ein Boden als zweckmässig erkannt und im Gebrauch, welcher die nöthige Feuchtigkeit wenigstens so lange bewahrt, als die Mohnpflanzen bis zur natürlichen und ohne künstliche Bewässerung vollendeten Entwickelung zu ihrer Vegetation bedürfen, wie ihn das aus Thon, Sand und Glimmer gemengte Alluvium von selbst stets darbietet, welches der Nil bei seinen Ueberschwemmungen an seinen Ufern und Inseln als Schlamm absetzt, und daher geschieht der Anbau des Mohns an solchen Localitäten. Bald nachdem der Nil sich von den durch ihn überschwemmten Plätzen in sein Bett wieder zurückgezogen hat, und das Alluvium noch schlammig ist, geschieht die Aussaat des Mohnsamens in der Art, dass man allemal auf eine Fläche von 1 Hectare 9 bis 10 Kilogrammen Mohnsamen mit der gleichen Volummenge eines Thon- und Glimmer-haltigen Sandes vermischt und dieses Gemisch mit der Hand gleichförmig ausstreut. Nach 30 bis 40 Tagen sind dann die Mohnpflanzen so weit herangewachsen, dass man sie, wie solches auch bei dem Tabacksbau als zweckmässig erkannt ist und befolgt wird, auf ein anderes-viermal so grosses und sorgfältig bearbeitetes Areal verpflanzt. Etwa 2 Monate darauf sind dann die Mohnpflanzen kräftig und bis zu einer Höhe von 60 bis 100 Centimer herangewachsen und mit Fruchtkapseln besetzt, welche anfangen reif (mûres — soll wohl „bis zur Opium-Gewinnung zweckmässig entwickelt“ heissen) zu werden. Nun beginnt an denselben die Erzielung des Opiums in der Weise, dass die aegyptischen

Mohnbauer mittelst eines kleinen Messers sowohl Längs- als auch Quer-Einschnitte in die Kapseln machen, aus denen bald Tropfen von einem weissen klebrigen Milchsaft hervorquellen, welche an der Luft rasch eine röthlichgelbe ins Bräunliche sich ziehende Farbe annehmen, und sich allmälig um die Kapsel herumziehend zu einer steiffen und eigenthümlich narkotisch riechenden Masse verdichten, welche das ägyptische Opium repräsentirt und welche von denselben Leuten, die das Einschneiden verrichten, davon eingesammelt wird. Die Einschnitte werden am Vormittage gemacht und das Einsammeln des Opiums geschieht darauf immer in den frühen Morgenstunden des folgenden Tages, und werden beide Operationen täglich wiederholt, bis die Kapseln an Milchsaft erschöpft sind. Jeden Vormittag wird das eingesammelte Opium geknetet, zu plattrunden, 90 bis 120 Grammen schweren Kuchen geformt, diese in noch grüne Mohnblätter eingehüllt, im Luftzuge an einem schattigen Orte, niemals an der Sonne, getrocknet und in Säckchen von Leinwand aufbewahrt. Die Erndte des Opiums (in Aegypten *Affium* genannt) nimmt 30 bis 40 Tage in Anspruch, und liefert ein 1 Hectare grosses Mohnfeld im Durchschnitt 7 Kilogrammen (14 Pfund) fertiges Opium und daneben ungefähr 200 Kilogrammen reifen Mohnsamen, der wie auch die Kapseln an Droguisten verkauft wird.

Das auf die angeführte Weise erzeugte Opium ist nach Figari-Bey nicht specifisch schwer, röthlichgelb und ins Braune sich ziehend gefärbt, auf den Bruch mehr oder weniger glatt, gleichförmig, etwas harzig im Ansehen und an den Rändern kaum durchscheinend, schwach narkotisch riechend, fast vollständig in heissem Wasser löslich, und enthält 8 bis 9, sehr selten 10 Procent Morphin.

Offenbar haben wir es hier mit einem originellen und den ursprünglichen Begriffen völlig entsprechenden Opium zu thun, an dessen Zubereitung auch nach so vielen Jahren noch nichts geändert worden ist, und hätten wir daher wohl einen grösseren Gehalt an Morphin darin erwarten können. Wäre dasselbe nun immer so beschaffen, wie eben angegeben, geblieben und in den europäischen Handel gebracht worden, so würde es darum doch gewiss nicht in demselben zurückgewiesen worden seyn, wie solches bekanntlich schon lange stattgefunden hat und zwar, wie bekannt, wegen einer so schlechten Beschaffenheit, dass sich darin nur 2 bis 3 Procent Morphin zeigten. — Aber in Folge seiner seit 12 Jahren fortgesetzten Beobachtungen und zahlreichen chemischen Analysen ist Figari-Bey zu dem Schluss gekommen, dass dieser schlechten Beschaffenheit keineswegs die Umstände zu Grunde liegen, welche Gastinel (Jahresb. für 1865 S. 61) dafür aufstellt, weil die Cultur der Mohnpflanzen und die Gewinnung des Opiums völlig unverändert geblieben und die Pflanzungen weder mehr bewässert noch gedüngt worden wären, als in früherer Zeit. Dagegen glaubt er die Ursache im Wesentlichen nur den Verfälschungen desselben zuschreiben zu müssen, welche die Producenten selbst

nicht damit vornehmen, sondern die Leute, welche diesen das Opium abkaufen, um damit Wucher zu treiben, und welche demselben mehr oder weniger dicken Gummischleim, das Mark aus den Früchten von *Zizyphus Lotus* (Rhamnus Lotus), Linsenmehl, Lupinenmehl etc. einarbeiten und daher den Procentgehalt an Morphin darin bis zu jenem Grade herabdrücken. Das mit den Mehlarten versetzte Opium wird immer bald schimmelig und verdirbt allmälig durch seine ganze Masse hindurch vollständig. Seitdem aber für den europäischen Handel nur ein Opium abgesetzt werden kann, welches einen vorschriftsmässigen Gehalt an Morphin besitzt, hat die Verfälschung schon sehr abgenommen, und nach Figari-Bey kann man auf dem Markte von Assiut gegenwärtig schon ein sehr gutes Opium kaufen, welches die Producenten aus den Provinzen *Esne*, *Ghenne*, *Girge*, *Assiut* etc. dahin liefern und welches 8 bis 9 Procent Morphin enthält. Dieser Gehalt genügt aber doch noch nicht den Forderungen unserer neuesten Pharmacopoeen.

Opium turcicum. Vom *türkischen Opium* hatte Fayk Bey 1867 nicht weniger als 92 verschiedene Originalproben auf die allgemeine Ausstellung in Paris befördert und dieselben in der S. 5 in der Literatur sub. 54 aufgeführten Broschüre mehrseitig abgehandelt, so dass ich darüber ausführlicher referiren zu müssen glaube.

Zunächst gibt Fayk Bey einige Nachrichten über die *Cultur* der Mohnpflanze und die *Gewinnung* des Opiums in den türkischen Provinzen *Bordour* und *Hamid*, in welchen die grösste Menge von Opium gewonnen wird. Ein Boden, der zum ersten Male für den Anbau des Mohns benutzt wird, muss, wenn er fruchtbar werden soll, längere Zeit vor der Besamung wiederholt bearbeitet und mit Dünger versehen werden, während ein schon für den Anbau gedienter Boden nur einmal mit weniger Dünger bearbeitet zu werden braucht. Die Aussaat des Mohnsamens geschieht im Herbst, nachdem der verarbeitete Boden einige Tage vorher durch Ueberschwemmung bewässert und nach Abfluss des Wassers noch einmal bearbeitet worden ist. Auf ein Areal von 1,600 Pics (Quadratellen) streut man 20 Dirhenes Mohnsamen aus, den man vorher zur gleichförmigeren Verbreitung mit lehmhaltigem Sand vermischt hat. Der Same beginnt dann bald seinen Keimungsprocess, und erreichen die jungen Mohnpflanzen eine kräftige Entwickelung, noch ehe der Winter eintritt, welcher in den Opiumdistricten nicht so stark zu seyn pflegt, dass ihn die jungen Pflanzen nicht überstehen könnten. Im Frühjahr haben sie sich dann zu einer Höhe von 10 Centimeter entwickelt. Jetzt werden die Felder von Unkraut gereinigt, auch überflüssige Mohnpflanzen in so weit beseitigt, dass die bleibenden etwa 12 Centimeter von einander entfernt zu stehen kommen. Sollte aber der Winter so stark gewesen seyn, dass er die jungen Mohnpflanzen vernichtet hätte, so macht man im März oder höchstens Anfangs April eine

Nachsaat, die aber einen schlechteren Erfolg gewährt, wie die Herbst-Aussaat. Nachdem der Boden 3 bis 4 Mal Mohn getragen hat, pflegt man ihn vor einer neuen Besamung brach liegen zu lassen oder mit anderen Gewächsen zu bebauen, um ihn nicht zu sehr zu erschöpfen.

Mit dem Beginn des Frühjahrs wachsen die jungen Mohnpflanzen rasch auf und nach dem Verblühen derselben erreichen ihre Fruchtkapseln in wenig Tagen die für die Gewinnung von Opium zweckmässige Entwickelung, welche daran erkannt wird, dass sie ihre äussere bläulich grüne Farbe in eine gelbe verwandeln, und welche die Anbauer unausgesetzt und sorgfältig beobachten, um nicht Mühe und Arbeit zu verlieren, und um eben nach Eintritt derselben sofort mit ihren Frauen, Kindern, Greisen etc. in die Mohnfelder auszuziehen, damit dieselben jetzt die Kapseln einschneiden und den ausfliessenden Milchsaft sammeln, wobei sie wegen pünktlicher und sorgfältiger Ausführung von den Anbauern strenge überwacht werden. Die Einschnitte werden mit dem *Djizgui* genannten Instrument *horizontal* angebracht. Wo die Witterung trocken und warm ist, geschieht das Einschneiden kurz vor Sonnen-Untergang, weil die nächtliche Kühle das Ausfliessen des Milchsaftes befördert, um den Saft dann am anderen Morgen abzunehmen; wo aber die Felder häufigem Regen und starkem Thau ausgesetzt sind, wird das Einschneiden möglichst früh Morgens ausgeführt um den Milchsaft dann gegen 11 Uhr Mittags zu sammeln. Um etwa während der Zeit von dem Milchsafte abfallende Tropfen nicht zu verlieren, werden Mohnblätter unter den Pflanzen zum Auffangen ausgebreitet. Sehr häufig vernichtet ein anhaltendes und nicht vorhergesehenes Regenwetter die besten und begründetsten Hoffnungen, und ist der Erndte auch ein *Samoum* genannter warmer Wind so nachtheilig, dass man sie unterbricht, so lange derselbe hartnäckig anhält. Das Instrument, womit man den verdickten Milchsaft abnimmt, wird *Alik* genannt. Nach Einsammlung des Safts lässt man die Kapseln reif werden, um daraus die Samen für eine neue Aussaat und zum Auspressen von Mohnöl zu gewinnen, und während die entleerten Kapseln an Apotheker verkauft werden, dienen die Presskuchen als Viehfutter und zur Vermehrung des Düngers. Den abgenommenen verdickten Saft sammelt man in Gefässen von Thon, Kupfer oder Holz, lässt ihn noch einige Tage trocknen, malaxirt ihn unter Beihülfe von Wärme zwischen den Händen, formt daraus sehr verschieden gestaltete und grosse Kuchen, setzt diese eine Zeitlang der Sonne aus, rollt sie in Rumexsamen, hüllt sie in Mohnblätter und nun ist das Opium für den Handel fertig. Ein Areal von 1,600 Pics gut bearbeitetes Land kann in der Provinz Hamid 2 bis 2½ Okka (5 bis 6½ Pfund) und 5 constantinopeler Kilés Mohnsamen liefern. Selten erndtet man davon auch mal 4 bis 5 Okka's (also doppelt so viel) Opium, aber häufiger erndtet man von einer solchen Landfläche mit schlechterem Boden auch nur 250 Dirhems Opium und nur 1½ Kilés Mohnsamen.

Fayk Bey hat von den zahlreichen Original-Proben, welche er von allen Seiten her zusammenbrachte, keine pharmacognostische Beschreibung gegeben, weil er dieselbe für eine eben so unnütze als verlorene Bestrebung erklärt, indem Grösse, Form, Ansehen, Farbe, Consistenz etc. bei allen Opiumkuchen selbst von einerlei Productionsort so variirten, dass jedes Stück als ein Object sui generis betrachtet werden könne, und dieses bunte Allerlei durch die mannichfachen Verfälschungen mit Eidotter, Mohnextract, Marmor etc. noch unbegrenzter bunt werde. Was diese Verfälschungen anbetrifft, so sollen sie nicht von den Producenten selbst, sondern von den Zwischenhändlern, welche das Opium von denselben einkaufen und entweder nach Constantinopel oder nach Smyrna zu Markte bringen, mit einer Fertigkeit und so allgemein verübt werden, dass selbst der geübteste Opiumkenner dadurch getäuscht wird und dass wohl selten einmal ein Opiumkuchen unverfälscht auf jene Märkte kommt.

Dagegen hat Fayk Bey die erwähnten Opium-Varietäten von 92 Productionsstellen auf ihren Gehalt an Morphin und Wasser geprüft, und die dabei erhaltenen Resultate zusammengestellt, derselben zugleich auch die Einkaufspreise derselben für 1 Okka in Piastern und Franken hinzugefügt:

Nr.	Gouvernement	Provinz	District.	Carié	Wasser	Morph.	Piast.	Frank
1	—	Ismid	Gueive	—	7,00	12,00	—	—
2	Iles	Rhodes	Rhodes	—	13,00	3,40	265	59,60
3	Houdaven-diguiar	Houdaven-diguiar	Ainigueul	—	3,00	13,60	253	57,40
4	Koniah	Bordour	—	—	11,90	2,90	280	63
5	Angora	Angora	Rey Bazar	—	13,10	7,03	245	55,10
6	Koniah	Bordour	Bordour	Kerassin	11,20	8,80	190	42,75
7	—	—	Gul-Hissar	Horzoun	13,80	9,24	190	42,75
8	—	—	—	—	13,80	9,24	190	42,75
9	Sivas	Amassiah	—	—	7,40	6,40	260	58,50
10	—	—	Boghaditch	—	6,80	8,90	270	60,75
11	—	—	—	—	11,80	5.72	252	57,20
12	—	—	Tavouschanly	—	14,20	10,50	260	58,50
13	Kutahiah	Kutahiah	—	—	8,80	8,80	270	60,75
14	Koniah	Bordour	Gul-Hissar	—	13,80	8,78	190	42,75
15	Houdaven-diguiar	—	Ainigueul	Tikenly	3,30	4,36	—	—
16	—	Brousse	—	Toumalik	7,40	13,57	—	—
17	—	—	Afion Kara-hissar	—	9,50	11,60	270	60,75
18	—	—	Michal Ghazi	—	10,40	9,60	280	63
19	Castamouni	Safranbolu	—	—	9,95	9,60	280	63
20	Kutahiah	Kutahiah	—	—	13,00	15,00	265	59,60
21	Kutahiah	Kutahiah	Michal Ghazi	—	13,20	10,20	268	60,30
22	Castamouni	Bolu	Bolu	—	10,10	9,40	220	49,50
23	Houdaven-diguiar	—	Aiuigueul	Harmanaki	4,00	9,30	—	—
24	—	—	—	Ortakeu	3,75	10,80	—	—
25	—	—	Lefka	—	16,00	6,81	240	54,00
26	Koniah	—	—	—	17,80	10,33	255	57,90
27	Ismid	Ismid	Gueive	—	14,90	12,42	195	43,87

Nr.	Gouvernement	Provinz	District	Carie	Wasser	Morph.	Piast.	Frank
28	Sivas	Amassiah	Amassiah	—	9,80	12,70	280	63,00
29	—	—	—	—	10,00	10,40	280	63,00
30	Koniah	Bordour	Kemer	Bubekler	11,89	8,31	190	42,75
31	Angora	Angora	Karahissar	Yokari Bag-dera	18,10	8,20	252	57,20
32	Koniah	Bordour	Kara-Aghadj	Adji Badem	9,50	7,80	190	42,75
33	—	—	—	—	9,80	8,80	250	56,75
34	Prizren	Uskiub	Fotchan	—	9,80	10,10	180	40,50
35	Sivas	Amassiah	Amassiah	—	11,28	8,40	250	56,75
36	Ismid	Ismid	Lefke	—	16,00	6,80	240	54,00
37	Kutahiah	Kutahiah	—	—	13,00	15,00	280	63,00
38	Houdavendi-guiar	—	Ainigueul	Ainigueul	13,00	9,20	—	—
39	—	—	—	Harmani	3,50	14,40	—	—
40	Perse	—	—	—	9,40	2,90	160	36,00
41	Houdavendi-guiar	Karassi	Baloukesser	—	14,30	9,20	230	51,75
42	Angora	Angora	Michalidjik	—	20,00	4,40	250	56,75
43	Kharpout	Kharpout	Kharpout	—	9,20	8,92	185	41,60
44	Koniah	—	Irié	Beghlerli	12,00	10,30	190	42,75
45	Smyrna	Denizli	—	—	9,00	11,10	240	54,00
46	—	—	Aladja	—	10,40	11,40	235	52,87
47	Houdavendi-guiar	Brusse	Ainigueul	—	7,60	11,20	280	63,00
48	Koniah	Bordour	Kemer	Bubekler	11,89	8,31	190	42,75
49	—	—	—	—	14,56	5,44	225	50,60
50	Andrinopel	Philippopel	Fchirpan	—	10,27	3,80	240	54,00
51	Koniah	Bordour	Kara-Aghadj	Selleri	13,40	11,10	190	42,75
52	—	—	Aladja	—	10,00	11.40	220	49,50
53	—	—	Sivry-Hissar	—	16,00	2,16	240	54,00
54	—	—	Bey Bazar	—	16,00	10,50	270	60,75
55	—	Karahissar	Karahissar	—	22,00	7,76	200	45,00
56	—	Bordour	Kemer	Bubekler	11,89	8,31	190	42,75
57	Ismid	Ismid	Ismid	Bubekler	8,90	8,50	250	56,75
58	Houdavendi-guiar	Karahissar Sahib	Tchol	—	10,95	12,00	190	42,75
59	Ismid	Ismid	Ismid	—	8,95	8,50	230	51,75
60	—	—	Kunnuk	—	11,95	10,70	280	63,00
61	Koniah	Koniah	—	—	11,95	11,00	230	51,75
62	Ismid	Ismid	Gueui-Bazar	—	11,00	11,08	265	59,60
63	Koniah	Koniah	Karahissar	—	5,60	5,60	210	47,25
64	—	Bordour	Bordour	Yassi Keni	11,20	6,60	190	42,75
65	—	Sparta	Sparta	—	14,90	9,52	270	6,75
66	—	Karahissar	Karahisser	—	9,00	11,00	265	59,60
67	—	Bordour	Marché Bordour	—	10,40	10,87	190	42,75
68	Ismid	Ismid	Gueive	—	6,90	12,00	230	51,75
69	Houdavendi-guiar	Brousse	Ainigueul	—	13.60	8,38	250	56,75
70	Ismid	Ismid	Gueive	—	14,00	9,00	240	54,00
71	—	Ismid	Oloboun	—	15,80	9,60	257	58,30
72	Houdavendi-guiar	Karahissar Sahib	Cheiklou	—	14,80	7,82	257	58,30
73	—	—	Hanya	—	16,50	9,35	240	54,00
74	Koniah	Bordour	Tefny	—	18.90	6,28	190	42,75
75	Karpout	—	—	—	15,60	4,29	255	57,85
76	Koniah	Koniah	—	—	6,20	10,70	300	67,50
77	—	Bordour	Bordour	—	11,00	5,28	270	60,75

Nr.	Gouvernement	Provinz	District	Carle	Wasser	Morph.	Piast.	Frank
78	Houdavendi-guiar	Karahissar Sahib	Ighakli	—	16,40	10,80	—	—
79	Ismid	Ismid	Gueive	—	12,00	6,65	280	63,00
80	Kutahiah	Kutahiah	Kutahiah	—	13,60	6,65	270	60,75
81	Sivas	Sivas	Amassiah	—	14,56	6,65	260	58,50
82	—	—	Balukesser	—	12,00	3,80	300	67,50
83	Houdavendi-guiar	Karahisser Sahib	Karahissar Sahib	—	21,35	9,80	264	59,40
84	Koniah	Koniah			17,80	10,33	270	60,75
85	Houdavendi-guiar	Karahissar Sahib	Chahvan	—	18,00	7,00	257	58,30
86	—	—	Hanya	—	16,50	9,35	240	54,00
87	—	—	Kikler	—	12,75	10,03	253	57,40
88	—	—	Sandikli	—	18,85	10,65	257	58,30
89	—	—	Sihanii	—	11,75	10,42	270	60,75
90	—	—	Bolvadina	—	21,35	9,80	253	57,40
91	—	—	Cheiklou	—	14,80	7,82	257	58,30
92	—	—	Ighakli	—	16,40	10,80	190	42,75

Die Namen der Producenten selbst hat Fayk Bey nur für 4 dieser Opiumproben sicher erfahren können, nämlich für No. 2 ist es Hadji-Bouhour, für No. 21 Hassan-Bey und für No. 25 und 36 Trentafil-Ousta gewesen. Das unter No. 21 aufgeführte Opium kann als

Opium constantinopolitanum verum angesehen werden, weil es unter der Aufsicht des Oberarztes Hassan-Bey in dem Garten des Marine-Hospitals zu Constantinopel gewonnen worden war, und bis dahin sowohl in dieser Stadt als auch in ihrer Umgegend noch keine Erzeugung von Opium stattgefunden hatte.

Die Bestimmung des *Wassers* geschah einfach durch Wägen, Trocknen bei +100° und Wiederwägen aus dem Verlust, und die des *Morphins* auf folgende Weise:

Das gepulverte Opium wurde mit der 7 bis 8fachen Menge eines 72procentigen Alkohols macerirend ausgezogen, der Auszug filtrirt, mit Ammoniak im bestimmten Ueberschuss versetzt und damit 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen. Der dann entstandene Niederschlag von Morphin und Narkotin wurde abfiltrirt, abgewaschen, getrocknet und gewogen.

Fayk Bey scheint daher das Narkotin nicht abgeschieden und von dem Morphin abgezogen zu haben, wenigstens hat er die Entfernung desselben nicht hinzugefügt. Die in vorstehender Tabelle angeführten Zahlen können daher keinen richtigen Begriff von dem Morphingehalte abgeben. Aber wie dem auch seyn mag, so weisen die Resultate doch hinreichend aus, was Fayk Bey damit demonstriren will, nämlich dass jede Varietät einen verschiedenen Gehalt an Morphin und Wasser besitzt, dass der Gehalt des ersteren von dem des letzteren nicht allein abhängig ist, dass die äusseren Attribute des Opiums die Güte desselben nicht bekunden können, und dass vor allem der Einkaufspreis mit dem Werth des Opiums in keinem bestimmten, sondern oft in einem wesentlich

verschiedenen Verhältnisse steht, welcher letztere Umstand jedoch aus dem Folgenden sehr leicht erklärlich wird.

Wie schon angeführt, so gelangt alles in den kleinasiatischen Opiumdistricten producirte Opium durch Zwischenhändler mehr oder weniger verfälscht nach Constantinopel und vorzugsweise nach Smyrna als Haupt-Ausfuhrplätze.

In *Constantinopel* existirt noch kein eigentliches Emporium für Opium, aus welchem sich die Apotheker mit Opium versorgen könnten; es gibt da wohl einige Häuser, welche Opium einkaufen und wieder verkaufen, aber nur en gros, und sind daher jene meist gezwungen, kleine Mengen Opium von Händlern, welche dasselbe den Producenten abkaufen und damit gelegentlich anderer Geschäfte halber zur Stadt kommen, oder von Soldaten, welche nach abgelaufenem Urlaub mit Opium anstatt Geld in die Hauptstadt zurückkehren, zu kaufen (wenn die letzteren das Opium aus ihrer Heimath, wo Opium producirt wird, mitbringen, so könnte dasselbe nach obigen Angaben doch wohl unverfälscht seyn, nicht aber immer das von den ersteren).

Dagegen hat *Smyrna* einen regelmässigen, und zugleich auch alljährlich den Preis des Opiums bestimmenden Markt. Hier finden alle Productionsorte ständige Niederlagen, in welche die Zwischenhändler das angebrachte Opium absetzen, in denen man immer eine grosse Anzahl von mit Opium gefüllten Kisten (die aber nach dem Vorhergehenden wohl meist mehr oder weniger verfälschtes Opium einschliessen) sehen kann, und hier machen Engländer, Amerikaner, Holländer etc. ihre Einkäufe, wobei denselben aber keine Gelegenheit gestattet wird, durch Prüfung des Opiums auf den Gehalt an Morphin sich von dem Werth desselben eine genaue Kunde zu verschaffen, so dass sie oft sehr schlechte Geschäfte machen, weil andererseits ihre Abnehmer nur nach dem Morphingehalt bezahlen. In den Niederlagen wird nur en gros gehandelt und nach Abschluss der Bedingungen über den Kaufpreis ein Tag zur Ablieferung festgestellt. Ist dieser gekommen, so hat der Käufer allerdings das Recht, sich alle zu übernehmenden Kisten öffnen zu lassen, um die Kuchen darin Stück vor Stück zu revidiren und die Kuchen, welche nicht die bei dem Kaufcontract festgestellten äusseren Attribute besitzen, zurückzuweisen, aber er darf bei dieser Revision keine Bestimmung auf Morphin machen, sondern lediglich nur die verabredete Beschaffenheit nach dem äusseren Ansehen und nach einer Messerschnittfläche beurtheilen. Erst nach der Uebernahme kann sich der Käufer durch Bestimmung des Gehalts an Morphin davon sichere Kenntniss verschaffen, ob er einen guten oder schlechten Einkauf gemacht hat, wobei er also bloss auf Zufälligkeiten angewiesen ist.

Hierdurch haben wir nun einmal eine genauere Kunde von dem so wunderbaren Vertrieb des Opiums in Kleinasien bekommen, wie er wohl für keine andere Waare existirt. Dass er für einen so wichtigen Gegenstand, wie das Opium, auf die Dauer nicht so fortbestehen kann und wird, ist wohl selbstverständlich, und ist

auch bereits eine gründliche Abhülfe in Aussicht genommen worden dadurch, dass einige grosse Häuser in Constantinopel (z. B. die Firma Matthieu & freres), offenbar in Folge der bekannten Forderungen mehrerer neueren Pharmacopoeen in europäischen Ländern aus Speculation, Sachverständige angestellt haben, welche unter anderem auch das Opium prüfen, und dass sie gestützt auf die Resultate dieser Prüfungen nur Opium aufnehmen, was sie darauf an ihre europäischen Kunden unter Garantie von 10 Proc. Morphin wieder absetzen können, und man hat hier also den Erfolg vor Augen, wenn ein Keil den anderen treibt. Da aber diese Häuser auch nur en gros verkaufen, so ist es klar, einerseits dass ein solches gutes Opium nur nach Ländern geht, von welchen her jene Keile wirken, und dass namentlich unsere deutschen Apotheker schon jetzt stets ein gutes und gesetzlich zulässiges Opium haben können, wenn sie ihre kleineren Posten von Droguisten entnehmen, die dasselbe aus solchen Häusern in Constantinopel beziehen; anderseits aber, dass dieser begonnene Druck den Türken selbst noch nicht zu Gute kommt, sondern ihnen gerade dadurch nur allein das schlechte Opium zur Disposition bleibt. Soll daher auch hier Abhülfe erfolgen, so muss jener Druck natürlich durch ganz Kleinasien hindurch fortgesetzt und vor allem in Smyrna ernstlich in Wirksamkeit gesetzt werden, und dazu beabsichtigt nun Fayk Bey den ersten Schritt zu thun dadurch, dass er mit einem Compagnon eine *Droguerie centrale des Pharmaciens de l'empire ottoman* in Constantinopel zu errichten gedenkt, woraus die dortigen Apotheker $^1/_8$ Okka schwere, runde Opiumkugeln beziehen können, welche 10 Procent Morphin und nur $2^1/_2$ Proc. Wasser enthalten, hergestellt aus verschiedenen von den Producenten aufgekauften untadelhaften Opiumsorten, welche nach vorgängiger Prüfung auf ihren ungleichen Gehalt an Morphin in den Verhältnissen zu einer völlig homogenen Pasta verarbeitet und zu Kuchen geformt werden sollen, dass jeder derselben nach dem Trocknen das erwähnte Gewicht und den angeführten Procent-Gehalt an Morphin und Wasser besitzt. Wir wollen diesem sehr anerkennungswerthen Unternehmen nicht allein einen glücklichen Erfolg sondern auch eine anschliessende Fortsetzung bis nach Smyrna hin wünschen. Dass man aber auch schon hier in Smyrna (vielleicht aus Besorgniss, den lukrativen Handel mit Opium beschränkt zu sehen oder gar zu verlieren) anfängt sich zu rühren, zeigt eine Angabe, welche ich so eben in einem mir gütigst mitgetheilten Separatabdruck eines Berichts über die Pariser Ausstellung im Jahr 1867 vom Herrn Regierungsrath und Ritter v. Schroff lese, nach welcher bereits Adrian ein auf 10 Proc. Morphin normirtes Opium aus Smyrna in Paris ausgestellt hatte.

Schliesslich hat Fayk-Bey noch eine Uebersicht der Opium-Quantitäten hinzugefügt, welche im Jahr 1866 in den verschiedenen Districten der asiatischen Türkei gewonnen und ausgeführt worden sind:

Ighakli .	6,250	Sihanli	7,500
Tchol . .	3,125	Guéïve	2,000
Kikler .	1,250	Lefke	200
Bolvadina	3,125	Gueul Bazar . .	800
Hanya .	3,125	Kharpout (Malatia)	50
Sandikli .	1,875	Rhodes	2
Chahvar .	6,250	Baloukesser . . .	2,000
Cheïklou	12,500	Angora (Mihalidjik)	2,000
Karahissar	18,750	Karahissar Sahib	81,250

Die Zahlen bedeuten Okkas, deren also im Jahr 1866 zusammen 152,052 gewonnen und exportirt worden sind. Die Summe beträgt etwa 370000 Zollpfund und entspricht daher keiner vollen Jahreserndte (Jahresb. für 1855 S. 54). Der Werth derselben kann auf 36 bis 40 Millionen Piaster geschätzt werden, und den grössten Beitrag dazu lieferten die Provinzen Karahissar und Karahissar Sahib, in denen man also die ausgedehntesten Mohn-Plantagen antreffen wird.

Diese Abhandlung gehört zu den hervorragendsten Arbeiten über die Verhältnisse des türkischen Opiums in der neueren Zeit. Sie schliesst sich namentlich an die von Maltass (Jahresb. für 1855 S. 51), Guibourt (Jahresb. für 1862 S. 60) und an die von Finkh (Jahresb. für 1867 S. 105) in der Art, dass unsere dadurch bereits erlangten Kenntnisse darüber eben so sicher als mehrseitig berichtigt und vervollständigt werden.

Wenn aber Fayk-Bey die Bestimmung der Güte eines Opiums ausschliesslich auf den Gehalt an Morphin basirt wissen will, so kann ihm darin allerdings im Wesentlichen nur beigepflichtet werden, allein meiner Ansicht nach ist damit noch nicht allen Anforderungen entsprochen; das Opium kann den geforderten Gehalt an Morphin besitzen, aber darum zu verschiedenen Arzneiformen (Pulver, Extract, Tincturen etc.) sich doch nur wenig oder gar nicht eignen. Für die Zulässigkeit eines Opiums ist es daher offenbar erforderlich, dass in der Characterisirung desselben ausser dem Gehalt an Morphin wenigstens noch die Attribute aufgenommen und scharf ausgedrückt werden, welche es auch für jene Anwendungen befähigen.

Ueber die Gewinnung, den Handel und die statistischen Verhältnisse des türkischen Opiums hat auch Heffter (Americ. Journ. of Pharmacy XVI, 362) von Smyrna aus recht interessante Nachrichten gegeben, die aber nach dem, was ich hier nach FaykBey referirt und von Maltass, Guibourt und Finkh nachgewiesen habe, nichts Neues mehr darbieten. Sie bestätigen namentlich die Angaben von Maltass.

Finkh (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 343) hat auf die ihm von Henkel (Jahresb. für 1867 S. 112) gemachten Bemerkungen eine rechtfertigende Erwiderung folgen lassen, welche Henkel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXX, 111) wiederum abfertigt. Ich kann hier diese Fehde nur andeuten mit dem Bemerken, dass sie

sich durch obige Arbeit von Fayk Bey von selbst und mehr zu Gunsten der Ansichten von Henkel aufklärt und abschliesst.

Opium indicum. Ueber die Production und Ausfuhr des *Opiums* in Indien theilt Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 314 f.) einige authentische Nachrichten mit.

Nach dem Catalog der indischen Abtheilung auf der Pariser Ausstellung von F. Watson sind von dem Opium aus *Bengalen* und *Bombay* zusammen ausgeführt worden im Rechnungsjahr (vom 1. April bis 31. März)

	Anzahl der Kisten	Werth in Pf. Strl
1850—1851	52,102	5,459,134
1851—1852	60,548	6,515,214
1852—1853	61,397	7,034,075
1853—1854	68,174	6,437,098
1854—1855	77,397	6,231,277
1855—1856	70,606	6,200,871
1856—1857	72,385	7,056,629
1857—1858	74,966	9,106,629
1858—1859	75,822	10,827,641
1859—1860	58,681	9,054,393
1860—1861	63,490	10,184,713

In *Bengalen* enthält 1 Kiste ungefähr 164 und in *Bombay* (Malwa) nur 140 Pfund Opium. In der Präsidentschaft *Madras* wird kein Opium zum Export bereitet.

Nach dem „Report on the external commerce of bengal. Calcutta 1867“ ist von *Calcutta* an Opium ausgeführt worden im Rechnungsjahr (vom 1. April bis 31. März):

		1864—1865	1865—1866	
nach Honkong . .	für	36,131,315	46,722,371	Rupien
„ Malacca, „ Singapore, „ Penang .	„	8,409,508	11,762,894	„
„ verschiedenen chinesischen Plätzen	„	2,630,520	476,560	„
„ New South Wales	„	65,855	?	

und hatte davon geliefert die Provinz

		1864—1865	1865—1866	
Bahar	für	25,342,680	33,229,771	Rupien
Benares	„	21,900,318	25,759,979	„

Nach dem „Report on the external commerce of the presidency of Bombay. 1867“ hatte die Provinz *Malwa* an Opium ausgeführt im Rechnungsjahr vom 1. April 1866 bis 31. März 1867

	Centner	Werth in Rupien
nach Honkong . .	19337	30,469,437
„ anderen Plätzen von China .	13744	20,840,125
„ Malacca, Singapore und Penang	17	20,000

Der Centner entspricht hier 112 Pfunden oder 50,802 Kilogrammen, und 10 Rupien sind 1 Pfund Sterling.

Diese Angaben entsprechen ziemlich gut den im Jahresberichte für 1862 S. 65—70 gemachten ausführlichen Mittheilungen.

Opium americanum. Wiewohl von einer erheblichen Production des Opiums in den vereinigten Staaten von Nordamerika noch keine Rede gewesen ist, so scheint sie doch zufolge einer Mittheilung von Wayne (Americ. Journ. of Pharm. XVI, p. 77) von Black bei Bolivar in der neuen Provinz Tenessee nicht bloss mit glücklichem Erfolg vor einigen Jahren in Angriff genommen worden zu seyn, sondern auch fortgesetzt und erweitert werden zu sollen. Derselbe baut den weisssamigen Mohn, und erzielt das Opium aus den unreifen Kapseln in der einfachen Art, wie diese für ein normales und ungekünsteltes Opium lange bekannt ist. Wayne bekam davon eine Probe aus dem Jahr 1867 und fand darin 10,2 Proc. Morphin. Würde demnach die Production des Opiums in einem Maasstabe fortgesetzt, um exportirt werden zu können, und das Opium nicht weiter verfälscht, so könnte es auch unseren Anforderungen genügen (vergl. Jahresb. für 1867 S. 114).

Diese Opiumprobe scheint dem Opium anzugehören, worüber Procter (Americ. Journ. of Pharmacy XVI, 513) ausführliche Mittheilungen macht, nach Proben, die er von Wilson bekommen hatte, der es in der nordamerikanischen Provinz Vermont bereits in erheblicher Menge und zwar angeblich in folgender Weise hatte zubereiten lassen: Wenn etwa Mitte August die Mohnkapseln eine geeignete Entwickelung erreicht haben, werden sie mit Einschnitten versehen und der ausfliessende Milchsaft gesammelt, bis zum Anfang September. Nun werden die ganzen Mohnpflanzen aufgezogen, zerquetscht unter Zusatz von etwas Alkohol, um einer Art Gährung vorzubeugen, der Brei scharf ausgepresst, der abgepresste Saft geklärt, zur Extractdicke verdunstet und dieses Extract mit dem während der Zeit verdickten Saft aus den Mohnköpfen zu einer homogenen Masse verarbeitet, die nun die Consistenz einer Pillenmasse besitzt. Wilson gab an, dass er in diesem Jahre (1868) nicht weniger als 640 Pfund von einem solchen Opium erzielt habe und zwar auf einem Areal von 6¼ Acres Land, und dass ihm dasselbe mit 8 bis 10 Dollars für je 1 Pfund von Droguisten etc. in New England bezahlt werde, die Production desselben also sehr lukrativ sey.

Dieses Opium roch stark narkotisch und fast ganz so, wie gewöhnliches gutes Opium. Seine Farbe war gleichförmig dunkelbraun. Es reagirte sauer, erweichte in Wasser sehr rasch und war leicht zu extrahiren, wobei es 25 Procent ungelöster Stoffe gab. Beim Austrocknen auf einem Wasserbade von +100° verlor es 16 Procent Wasser. Aether nahm 20 Procent daraus auf, wovon aber die 16 Procent Wasser abzuziehen sind, so dass er also aus der eigentlichen Opiummasse nur 4 Procent aufgelöst enthielt, wodurch er eine grünliche Farbe angenommen hatte, und beim

Verdunsten regelmässige Krystalle von Narkotin neben einer grünlichen ölig-harzigen Masse lieferte. Benzin löste 4,5 Procent davon auf, welche ebenfalls aus Narkotin und einer grünlichen caoutchoucartigen Materie bestanden. Ein Auszug mit Wasser und mit Alkohol gab die bekannten Reactionen auf Meconsäure.

Nach Mohr's Bestimmungsmethode bekam Procter daraus 6,25 Procent Morphin, welches demnach für das ausgetrocknete Opium 7,44 Procent beträgt. Procter betrachtet daher dieses Opium schon für sehr gut, hält es aber auch für wünschenswerth, dass man bei der Gewinnung nur so viel von dem Extract aus der Pflanze zusetzen möge, dass der Gehalt an Morphin = 10 Procent sey, um dann allen Anforderungen zu entsprechen.

Ueber ein in Virginien erzieltes Opium gibt auch Graham (Proceedings of the americ. Pharmac. Association für 1866 S. 233) einige Nachrichten. Dasselbe war von Powhatan Robertson, Campbell etC. 1864 und 1865 producirt worden und lieferte nur 4 Proc. Morphin und daneben 3,5 Proc. Narkotin.

Opium germanicum. Ueber den Erfolg einiger von Prof. Karsten selbst und auf dessen Anregung von Anderen bei Berlin und in Schlesien angestellten Versuche zur Gewinnung von Opium gibt Harz (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 481) specielle Nachrichten.

Zunächst wurden 1864 nach Karsten's Vorschlag auf dem Acclimationsfelde bei Berlin die 3 Spielarten des Mohns: Riesenmohn, blauer und weisser Mohn, angebaut und gediehen sie auf dem zwar sehr dürren, aber stark gedüngten Sandboden doch recht gut. Das davon erzielte Opium wurde vom Apotheker Marggraf untersucht, welcher nach Procenten fand in dem vom

	Lösliche Bestandtheile	Organische Basen	Morphin allein
Riesenmohn	66,3	13,6	9,3
Blauen Mohn	70,1	10,7	8,0
Weissen Mohn	69,6	8,0	

Die Proben vom blauen und weissen Mohn waren zu gering, um genau geprüft werden zu können, und glaubt Marggraf, dass sie wohl eben so viel Morphin gegeben haben würden, wenn er grössere Mengen davon hätte analysiren können.

Im Jahr 1866 hatte Karsten selbst bei Charlottenburg ein Feld mit Mohn bestellt. Das davon gewonnene Opium löste sich nach seiner Untersuchung zu $^2/_3$ in Wasser und besass einen Gehalt von 10 Procent Morphin. Dieselbe Beschaffenheit fand Karsten auch bei einem Opium, welches Hermes bei Hermsdorff am Fusse des Kynast vom Riesenmohn auf gutem Gartenboden gesammelt hatte. In demselben Jahre hatte ferner Schulze in Pankow bei Berlin eine Erdfläche von $27^1/_2$ Quadratruthe mit 8 Metzen gutem Mohnsamen bestellt, von den Pflanzen aber nur, weil durch zu tiefes Einscheiden viele Kapseln zu Grunde gingen und daher kein Opium lieferten, $^1/_4$ Pfund Opium gewonnen, welches sich zur

Hälfte in Wasser löste, und worin Karsten 10 Proc. Morphin fand. Schulze wiederholte daher 1867 seinen Versuch auf demselben Felde in gleicher Weise, aber mit der gehörigen Vorsicht beim Anritzen der Kapseln. Die Ausbeute ist nicht angegeben worden, aber das erzielte Opium, welches Harz durch Karsten zur Untersuchung bekam, war eine harte, zähe, graubraune und im Innern glänzende und mit Linsen- bis Erbsen-grossen Thränen durchsetzte Masse von kräftigem und reinem Opiumgeruch. Wasser löste davon 49 Proc. auf, und der Gehalt an Morphin wurde darin = 10,9 Proc. gefunden.

Diese Versuche weisen also aufs Neue wieder aus, dass auch in Deutschland ein vorzügliches und den Pharmacopoeen entsprechendes Opium gewonnen werden kann, und ist Harz der Ansicht, dass es durch Verbesserung der Cultur der Mohnpflanze und der Gewinnung des Opiums davon noch besser ausfallen werde, wie die angeführten Proben.

Diesen Industriezweig hält Harz besonders für den kleinen Landbebauer geeignet, indem er das Opium aus dem angebauten Mohn nebenbei gewinnen könne und die Kosten der Arbeit dazu kaum in Anschlag zu bringen seyen, weil sie von Frauen und Kindern in beliebigen müssigen Stunden verrichtet werden könnte, welche wegen der Bitterkeit des Opiums sich keinen Schaden damit zufügen würden. Es ist allerdings bekannt, dass überall, wo man bei uns den Mohn baut, dieses nur des Samens wegen geschieht, um daraus das beliebte Mohnöl zu pressen, und dass also das Opium, was dabei ohne Nachtheil aus den halbreifen Kapseln zu gewinnen wäre, verloren geht. Harz fordert daher Apotheker und Ackerbauschulen auf, die kleinen Landleute auf diesen Industriezweig aufmerksam zu machen und ihnen dazu die nöthige Anweisung und Unterstützung zu gewähren, und zweifelt nicht, dass er bei uns denselben Aufschwung nehmen werde, wie bereits in Frankreich (Jahresb. für 1867 S. 114).

Bei diesen Versuchen hat Karsten auch die Erfahrung gemacht, dass es sehr unpractisch und unvortheilhaft ist, wenn man die halbreifen und etwa wallnussgross gewordenen Kapseln zum Ausfliessen des Milchsafts mit vielen senkrechten Einschnitten versieht, sondern dass mehr Milchsaft zum Ausfliessen gebracht und daher mehr Opium erhalten wird, wenn man nur *einen* Einschnitt macht und diesen entweder horizontal um die ganze Kapsel herum in etwa 1/3 ihrer Basalhöhe oder, noch besser, von der Basis an spiralig in weiten Windungen um die Kapsel herum bis nahe unter die Krone derselben führt. Natürlich dürfen diese Einschnitte nur so tief gemacht werden, dass eben der Milchsaft daraus hervorkommt, aber nicht so tief, dass die Vegetation der Kapseln zerstört wird und dieselben mit ihren Samen, wie solches bei dem ersten Versuche von Schulze der Fall war, zu Grunde gehen, wobei man auch das Opium davon verlieren würde (Jahresb. für 1848 S. 45). Um dieses zu verhindern, umwickelt Karsten ein gewöhnliches Gartenmesser so mit Bindfaden, dass die Spitze desselben

nur so weit frei gelassen wurde, dass sie nicht tiefer, wie nöthig und zweckmässig, in die Kapselwand eindringen kann (da sich aber der Bindfaden leicht verschieben wird, so dürfte es gewiss noch zweckmässiger seyn, wenn man eine geeignete Klinge statt des Bindfadens mit einer darauf beliebig verschiebbaren und fest aufschraubbaren Brust von Eisen versehen würde).

Bei den vorstehenden Versuchen hat es sich wegen der Temperatur in unserem Klima nicht zweckmässig gezeigt, den Milchsaft an den Kapseln erst bis zum folgenden Tage sich verdicken zu lassen, um ihn dann als salbenartige Masse abzunehmen, wie solches in den heissen orientalischen Ländern geschieht, wo die hervordringenden Mohnmilchtropfen durch die starke Sonnenhitze sogleich eine feste Hülle bekommen (Jahresb. für 1852 S. 64) und sich dann an der Kapsel nicht ausbreiten können, sondern es hat sich dabei ungleich vortheilhafter herausgestellt, wenn man den hervordringenden Milchsaft immer sogleich mit einem Finger abnimmt und von diesem an dem Rande des zum Ansammeln bereit gehaltenen Gefässes abstreift, um ihn dann in gelinder Wasserbadwärme trocknen zu lassen, weil der Saft sich nun nicht an der Kapselwand ausbreiten kann, worauf er nur mit Verlust zu sammeln seyn würde, und weil bei anhaltendem Regenwetter auch trockne Tagesstunden beliebig gewählt werden können.

Das bei diesen Versuchen gewonnene Opium selbst und daher auch die daraus bereiteten Tincturen waren ungleich heller gefärbt, wie das türkische Opium und die Tincturen davon, aber dafür liess sich auch das Morphin entsprechend ungleich leichter rein daraus darstellen, worin Harz einen grossen Vorzug des deutschen Opiums vor dem türkischen Opium erblickt, um so mehr, da das Opium selbst ja nur noch von veralteten Aerzten als Medicament verordnet werde (wogegen Aerzte aber doch wohl noch protestiren dürften). Inzwischen bemerkt er dazu, dass man da, wo man auf die Farbe noch Werth lege, die etwa nöthig werdenden Paar Pfunde Opium entweder aus dem Orient beziehen oder, wie solches ja auch in Kleinasien geschehe, dem deutschen helleren Opium, welches über 10 Proc. Morphin enthalte, durch Einarbeitung von etwas aus der Mohnpflanze selbst bereiteten Wasserextract (Jahresb. für 1850 S. 39) die gewünschte Farbe ertheilen möge. (Man sollte jedoch denken, dass Niemand ein nach den ursprünglichen Begriffen hergestelltes Opium der Farbe wegen gegenwärtig noch zurückweisen dürfte.)

Ueber den Anbau des orientalischen Mohn und die Gewinnung des Opiums auf einheimischem Boden hat ferner Desaga in der in der Literatur S. 5 sub 55 angeführten und mir gütigst mitgetheilten Broschüre nach eignen Versuchen unzweifelhaft dargelegt, wie lukrativ die Industrie von Opium und Mohnsamen auch in Deutschland etc. betrieben werden und bisher wohl nur Vorurtheil davon abgehalten haben kann.

In dieser Broschüre findet man über die Auswahl der Mohnpflanze und des Bodens, über die Analyse und die Zubereitung desselben,

über das Aussäen des Mohnsamens und die Behandlung der daraus hervorgehenden Pflanzen, über die Gewinnung des Milchsafts aus den Kapseln und dessen Bearbeitung zu Opium, über die Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin und endlich über die Gewinnung des Mohnsamens eine solche specielle Belehrung, wie bisher noch nicht darüber vorlag, und dass Jeder, welcher dadurch angeregt von dieser lukrativen Industrie practische Anwendung machen will, die wenigen Groschen für die Broschüre niemals bereuen wird, da ich hier nur einige Momente daraus hervorheben kann, welche das Gesagte rechtfertigen.

Nachdem der Verf. in seiner Einleitung hervorgehoben, welche enorme Massen von Opium alljährlich producirt werden, wie ferner der Verbrauch im fortwährenden Steigen begriffen ist und welche Summen dafür alljährlich ins Ausland gehen, glaubt er behaupten zu können, dass der Anbau des Mohns sowohl in Frankreich als auch in ganz Deutschland ein Beneficium abwerfe, welches dem aus dem gewöhnlichen Ackerbau erzielten Gewinn um 30 bis 40 Procent übersteige, und er belegt diese Angabe mit dem Erfolge des folgenden selbst ausgeführten Versuchs im Kleinen:

Er säete im Februar auf ein Areal von 20 Quadratruthen 1/3 Loth Mohnsamen, wozu er inclusive der Zubereitung des Bodens 4 Stunden gebrauchte. Von den Kapseln der daraus hervorgegangenen Pflanzen vermochte er 8 Loth Milchsaft einzusammeln, und zwar in 5 auf einander folgenden Tagen, am jeden Tage in nur 2 Stunden. Die 8 Loth Milchsaft lieferten 4 Loth trocknes Opium, welches 16 1/2 Procent Morphin enthielt und daher als vorzüglich gut erscheint. Endlich gewann er 9 1/2 Liter Mohnsamen in Zeit von 1 Stunde.

Hiernach berechnet Desaga, dass wenn in jeder der 40000 Gemeinden auch nur *einer* ein Areal von 20 Quadratruthen mit Mohn bebaue und davon 4 Loth Opium gewönne, die summarische Quantität von demselben schon 5000 Pfund betragen würde. Er weist ferner ganz speciell nach, dass wenn man ein Areal von 3 Morgen Land dazu verwenden wolle, die Ausgaben und Culturkosten (Pacht für den Boden, Dünger, zweimaliges Pflügen, zweimaliges Eggen, 56 Frauentaglöhne zum Hacken, 3 Maas Mohnsamen, 228 Taglöhne zum Gewinnen des Opiums und Mohnsamens, Zinsen vorgeschossener Summen) auf 309 fl. zu stehen kommen; die Einnahmen dagegen (280 fl. für 2000 Liter oder 1333 Maas Mohnsamen und 190 fl. für 18 bis 20 Pfund trocknes und 15 bis 20 Proc. Morphin enthaltendes Opium) zusammen 470 fl. betragen würden, deductis deducendis mithin ein reiner Netto-Gewinn von 161 fl. erzielt werden könne. — (Wollte daher auch nur 1 Bewohner in jeder Gemeinde von Deutschland *einen* Morgen Land zur Gewinnung von Opium und Mohnsamen bewirthschaften, so würde ihm derselbe nicht allein einen Reingewinn von etwa 54 fl. einbringen, sondern wir würden dann auch mehr Opium in Deutschland produciren, wie darin verbraucht wird; aber der grösste Gewinn davon würde jedenfalls darin bestehen, dass wir nun stets ein vor-

treffliches Opium hätten und uns nicht mehr mit den so zahlreichen mehr oder weniger verfälschten und daher so mannichfach variirenden Opiumproben zu plagen haben würden, wie sie z. B. einem grossen Theil nach die Uebersicht von Fayk Bey S. 102 repräsentirt. Auch würde die deutsche Opium-Industrie bei einer so ungewöhnlich hohen Preissteigerung, wie gerade gegenwärtig, noch lukrativer seyn.)

Was die Quantität von Opium anbetrifft, welche eine Mohnkapsel liefert, so hat Desaga von 1 Kapsel durchschnittlich $1^1/_2$ Gran = 0,075 Grammen Opium erhalten.

Desaga erinnert ferner an die Resultate von Aubergier, welcher das Opium aus *weissem*, *purpurrothem* und dem *ölreichen* Mohn des Nordens gewonnen, und in dem von dem ersteren 6,63, in dem von dem zweiten 10 und in dem von dem dritten 17,883 Procent Morphin gefunden hat. — Wonach sich also die letzte Mohnvarietät am besten für die Opium-Industrie eignen würde.

Zum Einschneiden der Kapseln für die Gewinnung des Milchsafts hat Desaga ein zweckmässiges Instrument ermittelt, welches er *Scarificator* nennt, und wozu von Herrn Dr. Nessler in Carlsruhe ein Modell bezogen werden kann, der sich auch erbietet, Mohnsamen von dem ölreichen Mohn des Nordens, welcher ein so morphinreiches Opium liefert, an Landwirthe abzugeben, welche die Opium-Industrie in Angriff nehmen wollen.

Bestimmung des Morphins im Opium. Von der Erfahrung und Ansicht geleitet, dass die bisher von Merck, Couerbe, Mohr, Duflos, Guillermond, Schacht, Pharm. Hannov. und von ihm selbst für die Ermittelung des Gehalts an Morphin im Opium vorliegenden Methoden, wie ich sie in den vorhergehenden Jahresberichten, namentlich noch in dem für 1867 S. 115 mitgetheilt habe, kein völlig reines Morphin für die Wägung liefern, dass ferner jede derselben, auch bei einerlei Opium wiederholt angewandt, eine durchschnittliche Differenz von 0,4 Proc. im Gehalt an Morphin ergebe, dass es daher offenbar gar nicht darauf ankomme, ob eine Methode $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Morphin mehr oder weniger herausstelle, wenn durch dieselbe wenigstens nur die gesetzlich geforderten 10 Proc. davon nachgewiesen würden, und endlich dass überhaupt sämmtliche Methoden für die pharmaceutische Praxis und insbesondere auch für Apotheken-Revisoren zu umständlich und so zeitraubend wären, dass wenigstens den letzteren nichts anderes übrig bleibe, als Opium aus den Apotheken mitzunehmen und zu Hause zu prüfen, hat der strebsame Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 1) durch eine grosse Reihe von Versuchen ein Verfahren zu ermitteln gesucht, welches allen Anforderungen genügt, und glaubt er nun auch ein solches gefunden zu haben und empfehlen zu können.

Dieses Verfahren gründet sich auf die bekanntlich von Thiboumery zuerst beobachtete leichtlösliche Verbindung des Morphins mit Kalk, welche dann auch Mohr, Herzog etc. zu einer practischen Bereitungsweise des Morphins aus Opium verwertheten,

und nachdem er es in der besten Ausführungsweise erörtert, knüpft er daran eine expeditere Verwendung desselben in der Praxis.

Man reibt 5 Grammen ausgetrocknetes und pulverisirtes Opium mit 2 Grammen Aetzkalk, die durch Betropfen mit heissem Wasser zu trocknem Hydrat gelöscht worden sind, in einem Mörser möglichst innig zusammen, übergiesst die Mischung in einem 100 Grammen fassenden Kölbchen mit 50 Grammen reinem Wasser und erhitzt das Kölbchen in einem Wasserbade 1 Stunde lang unter öfterem Durchschütteln. Dann bringt man die ganze Masse auf ein befeuchtetes nicht zu grosses Filtrum, durch welches die erzeugte Lösung rasch und klar daraus abtropft, spült das Kölbchen mit heissem Wasser nach und wäscht auch das Filtrum und seinen Inhalt mit heissem Wasser (wozu sich vortrefflich der Salleron'sche Tropfenzähler — Jahresb. für 1862 S. 97 — eignet, indem man das Wasser darin über einer Spirituslampe leicht beliebig erhitzen kann), bis das Abtropfende nur noch schwach gelblich ist und das Filtrat etwa 80 Grammen beträgt. Dieses Filtrat wird rasch bis zu 50 Grammen verdunstet, in ein hohes dickwandiges Medicinglas gebracht, nach einer zweckmässigen, aber nicht völligen Abkühlung mit 15 Decigrammen Aether und 6 Tropfen gutem Benzin versetzt und nach dem Verschliessen des Glases gut damit durchgeschüttelt (der Aether befördert die Abscheidung des Morphins und das Benzin verhindert das feste Ansetzen des Morphins an die Glaswände). Nachdem nun der Aether und hierauf das Benzin gut damit durchgeschüttelt worden, bringt man 3,5 Grammen Salmiak in kleinen Krystallen hinein, bewegt das Gefäss sanft bis zur Lösung des Salmiaks, schüttelt nun erst kräftig durch einander und stellt das Gefäss in kaltes Wasser oder an einen kühlen Ort 3 Stunden lang ruhig (schüttelt man vor dem Lösen des Salmiaks kräftig, so setzt sich das Morphin an die von den Krystallen desselben beriebenen Stellen des Glases ziemlich fest an). Nach den 3 Stunden hat sich dann alles Morphin in Gestalt eines lockeren hellgrauen Pulvers abgesetzt. Man sammelt es nun auf einem genässten Filtrum, wäscht es nach dem Abtropfen der Mutterlauge mit kaltem Wasser so aus, dass es sich dabei in der Spitze des Filtrums ansammelt, und lässt das Filtrum in Löschpapier gehüllt bei +40 bis 50° trocknen, was 1 Stunde dauert.

Auf diese Weise bekam Hager aus einem Opium bei 5 Bestimmungen 13,9 bis 14,4 Procent eines Morphins, welches, wie eine weitere sorgfältige Reinigung desselben auswies, im Durchschnitt $\frac{1}{10}$ seines Gewichts von fremden Beimischungen enthielt, ein Resultat, was im Allgemeinen angenommen werden kann, wenn man für die Bearbeitung 5 bis 6 Grammen Opium anwendet, weil bei geringeren Mengen kleine Fehler sich zu sehr multipliciren, während grössere Mengen die Arbeit nur erschweren.

Die das so erhaltene Morphin verunreinigenden Beimischungen sind Kalkerde, andere Opiumbasen und eine schwarzbraune, in Wasser kaum, aber in Alkohol lösliche Masse. Man könnte dasselbe nun wohl nach der am Schluss dieses Referats hinzuge-

fügten Methode davon reinigen, aber da bekanntlich bei jeder anderen und selbst auch bei dieser Reinigungsweise ein nicht constanter Verlust an Morphin unvermeidlich ist, so erscheint es für eine möglichst expedite und zugleich genaue Bestimmung eben so geboten als practisch, das unreine Morphin nach dem Trocknen bei +50° zu wägen und $^1/_{10}$ davon abzuziehen, um den Rest als reines Morphin in Rechnung zu bringen, die Reinigung nach dem unten folgenden Verfahren dagegen erst mit den bei solchen Prüfungen angesammelten Portionen oder mit einer nach dieser Methode dargestellten grösseren Menge von Morphin für den pharmaceutischen Gebrauch auszuführen.

Als Hager dann in einem Opium, welches nach seiner Methode und Berechnung 12,9 Procent reines Morphin ausgewiesen hatte, das Morphin nach den Methoden der im Eingange genannten Chemiker 2mal nach einander bestimmte, bekam er nach Merck 11,8 und 12,1, nach Couerbe & Mohr 12,0 und 12,6, nach Duflos 12,8 und 13,5, nach Guillermond 10,4 und 10,7, nach Schacht 12,4 und 12,8, nach seiner eignen früheren Methode 12,3 und 12,6 und nach der Pharmac. Hann. nur 9,3 Proc. Morphin, woraus er folgert, einerseits dass die Methoden von Guillermond und der Pharm. Hann. selbst bei sorgfältiger Ausführung keine befriedigende Resultate liefern, und anderseits dass die ausgesprochenen Zweifel über das noch gegenwärtige Vorkommen eines Opiums mit mehr als mit 10 Procent Morphin unbegründete seyen, indem ihm z. B. Riedel & Teichgräber in Berlin kürzlich noch ein Opium mit 12 bis 13 Proc. Morphin geliefert hätten. Diese Zweifel waren ja auch schon von Guibourt (Jahresb. für 1862 S. 60) gründlich beseitigt worden.

Die expeditere Anwendung dieser neuen Methode von Hager besteht nun darin, dass man 2,5 Grammen Aetzkalk mit 15 Tropfen heissem Wasser durchfeuchtet, das dadurch resultirende Kalkhydrat mit 6,5 Grammen getrockneten und gepulverten Opium in einem Mörser innig zusammenreibt, das Gemisch in ein 100 bis 120 Grammen fassendes Kölbchen schüttet, darin mit 65 Grammen reinem Wasser übergiesst, damit gut durchschüttelt, nach losem Verkorken und Wägen des Kölbchens mit dem Inhalt unter öfterem Durchschütteln 1 Stunde lang bei +80 bis 90° digeriren lässt, und nun das dabei verdunstete Wasser genau ersetzt. Daneben hat man aus einem 4 Zoll (10,5 Centimeter) im Durchmesser haltendem Stück Fliesspapier ein Filtrum hergestellt, dasselbe in einen entsprechend grossen Trichter gelegt und diesen auf ein mehr hohes als breites und 80 bis 90 Grammen fassendes sogenanntes Stockglas gesetzt, an welchem das Niveau von 50 Grammen Wasser durch einen Feilstrich (oder angeklebten Papierstreifen) genau bezeichnet ist. Auf das Filtrum dieser Vorrichtung bringt man nun die ganze mit Kalk und Wasser digerirte Opiummasse und lässt durch dasselbe davon so viele klare Flüssigkeit abtropfen, dass sie das Niveau von 50 Grammen Wasser genau ausfüllt, und sollten schliesslich einige Tropfen daran fehlen, so fallen diese

durch vorsichtiges Klopfen des Filtrums noch nach. Die so erzielte, dem Volum von 50 Grammen Wasser gleichkommende, aber wegen der aufgelösten Substanzen 52 Grammen wägende Flüssigkeit enthält nun, wie leicht einzusehen, das Morphin etc. aus 5 Grammen Opium; man schüttelt sie zuerst mit 2 Grammen Aether und darauf mit 8 Tropfen Benzin gut durch einander, lässt sich 4,5 Grammen Salmiak in kleinen Krystallen unter gelindem Bewegen darin auflösen, schüttelt darauf kräftig durch, stellt wenigstens 3 Stunden, besser längere Zeit in Ruhe, sammelt das dann ausgeschiedene Morphin auf einem Filtrum, wäscht, trocknet bei +50°, wägt und zieht $^1/_{10}$ vom Gewicht für die fremden Beimischungen ab. Will man den Gehalt in Procenten wissen, so multiplicirt man sie mit der Zahl 20. Betrüge z. B. das unreine Morphin 0,65 Grammen, so hat man nach Abzug des $^1/_{10}$ noch 0,585, und diese Menge mit 20 multiplicirt gibt 11,7 Procent. — Hat man kein graduirtes Stockglas, so kann man auch 52 Grammen von der filtrirten Morphin-Kalk-Lösung abwägen und diese mit Aether, Benzin und Salmiak in der angeführten Art behandeln.

Zur Reinigung des so erhaltenen Morphins von Kalk, anderen Opiumbasen etc. empfiehlt Hager endlich, dasselbe mit der 3fachen Menge Salmiak und der 20fachen Menge Wasser in einem Kölbchen 1 Stunde lang zu kochen; unter Entwickelung von Ammoniak und Zurücklassung der schwarzbraunen Materie hat sich dann eine Lösung von salzsaurem Morphin gebildet, die man noch heiss durch ein genässtes Filtrum abtropfen lässt, dann mit Ammoniakliquor im Ueberschuss versetzt und 1 Tag ruhig stellt, während dessen sich das Morphin in gelblichen Krystallen abgeschieden hat. Diese löst man wieder in Alkohol mit der nöthigen Menge von Salzsäure, um es aus dieser Lösung mit Ammoniakliquor in ähnlicher Weise, aber nun rein auszufällen. Aus den Mutterlaugen wird durch Verdunsten etc. noch etwas Morphin erhalten.

Ebenso kann man aus den Kalk-Rückständen und den Filtren noch etwas Morphin gewinnen, wenn man sie gemeinschaftlich mit Wasser und etwas Kalk auskocht, filtrirt und das Morphin dann daraus mit Salmiak ausfällt. Und wird der dabei gebliebene Rückstand getrocknet, so kann man daraus mit heissem Benzin auch noch Narkotin und Thebain ausziehen und gewinnen.

Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVIII, 257) hat ferner die von Schacht (Jahresb. für 1863 S. 45), Duflos und Hager (Jahresb. für 1864 S. 93) angegebenen Methoden zur Bestimmung des Gehalts an Morphin im Opium einer genauen vergleichenden Prüfung unterworfen, so wie auch eine der Titrirungsmethoden (nicht die von Kieffer — Jahresb. für 1857 S. 134 und für 1858 S. 145, auch nicht die von Fleury — Jahresb. für 1867 S. 119), sondern die von Mayer (Jahresb. für 1863 S. 135) mit in den Kreis seiner Versuche gezogen (welche letztere er jedoch Duflos zuschreibt und nach dessen Angaben befolgt), um nach den dabei erhaltenen Resultaten eine eben so zeitgemässe als

practische und zur Aufnahme in die Pharmacopoea Germaniae geeignete Vorschrift für die Prüfung des Opiums zu formuliren.

Zu allen diesen Versuchen wandte er daher einerlei Opium an, welches ein gutes smyrnaer war, im Mohr'schen Chlorcalciumtopf ausgetrocknet und dann gepulvert wurde, und welches dann als Pulver durch Trocknen bei +100° noch 8,8 Proc. Wasser verlor, für alle Versuche aber noch mit dem Gehalt von 8,8 Procent Wasser verwandt wurde, und er bekam daraus bei 2 Bestimmungen nach dem Verfahren von

Schacht	10,92	und	11,5	Proc. reines Morphin
Hager	10,60	und	11,51	„ „ „
Duflos	11,239	und	11,257	„ „ „
Duflos (Titrirung)	11,30	und	11,56	„ „ „

Nach diesen Resultaten stellt Rieckher nun die folgenden Schlussfolgerungen auf:

1. Die Methode von Schacht gestattet in ihrer Ausführung 3 Unterbrechungen; sie ist etwas umständlich aber doch sehr genau und bleibt für die, welche sich mit genaueren Arbeiten beschäftigen wollen, immer ein lehrreicher Gegenstand.

2. Die Methode von Hager ist für Quantitäten von 10 Grammen und weniger genauer als für grössere (bei einer Verfolgung derselben mit 50 Grammen Opium hatte Rieckher nämlich bei 2 Versuchen nur 9,9 und 9,3 Proc. Morphin erhalten). Sie ist ferner umständlicher, wie die von Schacht und liefert schliesslich doch kein narkotinfreies Morphin, und macht man von der Correction Gebrauch, so liefert sie keine zu geringe Zahlen (die im Vorhergehenden mitgetheilte Methode von Hager ist hier jedoch nicht zu verstehen).

3. Die Methode von Duflos, welche eine Modification von der von Mohr involvirt, dürfte wegen ihrer Einfachheit manche Freunde gewinnen, um so mehr, als sie Narkotin völlig ausschliesst.

4. Die angewandte Titrirmethode ist zum Theil auf die von Duflos basirt; sie gibt zu grosse Zahlen, weil die anderen Opiumbasen, mit Ausnahme von Narkotin, mit in die Bestimmung gelangen etc.

5. Im Allgemeinen lässt sich jede dieser Methoden anwenden; sie liefern brauchbare Werthe, und räumt Rieckher in Betreff der Genauigkeit ihrer Resultate Schacht und Hager gern den Vorrang ein (die Vorschriften derselben finden sich in den oben citirten Jahresberichten).

Aber darum ist Rieckher dabei doch zu der Ansicht gekommen, dass alle 4 Methoden zu viel Rede voraussetzen, um in eine Pharmacopoe aufgenommen werden zu können, und er glaubt, dass ein Opium zur Aufnahme und Anwendung in Apotheken als völlig fähig und berechtigt angesehen werden könne, wenn es in pulverförmigem Zustande

a) nicht mehr wie 40 Procent in Wasser unlöslicher Bestandtheile enthalte, und wenn es

b) mindesens 14 Procent unreines (d. h. Narkotin und mekonsauren Kalk enthaltendes) Morphin liefere.

Zur Ermittelung des *ersten* Attributs soll man 5 bis 10 Grammen Opium mit Wasser zum dünnen Brei anrühren, diesen 24 Stunden lang maceriren lassen, dann auf ein Filtrum bringen, nach dem Abtropfen nachwaschen, bis das Wasser farb- und geschmacklos durchgeht, nun trocknen, schliesslich bei +100°, und endlich wägen.

Die Bestimmung des *unreinen Morphins* soll anschliessend und einfach auf die Weise geschehen, dass man den bei dem Extrahiren von 5 bis 10 Grammen Opium erhaltenen Wasserauszug auf einem Wasserbade so weit verdunstet, dass er das 5fache Gewicht des angewandten Opiums besitzt, nach dem Erkalten mit frischer Thierkohle entfärbt, filtrirt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, bis zur Verdunstung des Ammoniaks und Ausscheidung des Morphins bei Seite stellt, dann das Morphin sammelt, auswäscht, bei +100° trocknet und wägt.

Hiernach lässt sich für eine Pharmacopoe eine bündige gesetzliche Vorschrift formuliren, welche auch genügen dürfte, wenn der Apotheker es nicht unterlässt, das Opium auch noch auf seine Zulässigkeit zu allen Arzneiformen zu prüfen, so wie auch das erhaltene unreine Morphin zu untersuchen, ob es auch so viel reines Morphin einschliesst, dass es keine Beimischungen im Opium ausweist, welche den Niederschlag mit Ammoniak auf 14 Proc. erheben.

Allerdings würde eine ausführliche Vorschrift zur Bestimmung des Gehalts an reinem Morphin für eine Pharmacopoe viel zu weitläufig werden. Sollte es aber für eine solche nicht völlig genügen, wenn man darin neben anderen, ein für alle Zwecke gutes Opium characterisirenden Attributen den Gehalt an reinem Morphin zu 10 Procent fordere und dabei einfach auf die Quelle einer guten Vorschrift hinweise, nach welcher dasselbe bestimmt werden solle?

Jacobson (Niew Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1868 p. 361) hat sämmtliche Methoden der Ausscheidung und Bestimmung des Morphins im Opium, von Sertürner an bis zur Gegenwart vorgelegt (dabei aber doch einige übersehen, wie namentlich die von Roussille — Jahresb. für 1866 S. 106 und Schachtrupp — Jahresb. für 1867 S. 116 — Ref) und kurz ihre practischen Ausführungen besprochen, damit sie Jeder mit dem Verfahren vergleichen könne, welche er nach seinen vielfachen vergleichenden Prüfungen als empfehlenswerth beschreibt:

Man wägt 6,5 Grammen pulverisirtes Opium ab, mischt dieselben innig mit 3 Grammen trocknem pulverförmigen Kalkhydrat, verarbeitet die Mischung mit Wasser zu einer homogenen Pillenmasse, welche nicht an die Mörserwand klebt. Nun tarirt man ein 100 bis 150 Grammen Wasser fassendes und mit einem Kork verschliessbares Glaskölbchen, bemerkt die Tara daran, bringt das Gemisch von Opiumpulver und Kalkhydrat hinein, spült den Mörser mit Wasser nach, bis der gesammte Inhalt des Kölbchens 74,5

Grammen wägt, in Folge dessen also im Ganzen 65 Grammen Wasser zu den beiden Substanzen gekommen sind. Nach gehöriger Aufweichung der Masse in dem Wasser erhitzt man den mit seinem Kork verschlossenen Kolben 1 Stunde lang im Wasserbade, wobei die Mischung darin 90 bis 92° heiss wird und öfter kräftig durchgeschüttelt werden muss, zieht ihn dann aus dem Wasserbade, wägt ihn nach gehörigem Abtrocknen wieder, tropft so viel Wasser hinzu, als bei der Digestion verdunstet war, und filtrirt den Inhalt durch einen oben 2 bis 2½ Zoll weiten Glastrichter mit einem Filtrum von befeuchtetem und so grossem Stück Filtrirpapier, dass es gerade den ganzen Rückstand aufnehmen kann. Das Filtrat fängt man in einer 1 Zoll weiten und 6 bis 7 Zoll langen Probirröhre auf, an der man eine Marke gemacht, bis zu welcher dieselbe 50 Cubic-Centimeter Wasser fasst. Gewöhnlich fliesst von der Masse so viel Flüssigkeit ab, dass dieselbe jene Probirröhre gerade bis zu den 50 Cubic-Centimeter anfüllt, aber zuweilen auch einige Tropfen mehr oder auch weniger, in welchem letzteren Falle man die fehlenden Tropfen durch Anklopfen des Trichters noch hinzubekommen kann, und im ersteren Falle nimmt man den Trichter ab, wenn die Probirröhre gerade 50 Cub. Centimeter von der Flüssigkeit enthält. Zu diesem noch warmen 50 C. C. des Filtrats setzt man nun 3 Cub. Centimeter Aether und 8 Tropfen Benzol, verschliesst die Probirröhre fest mit einem guten und weichgeklopften Kork, und schüttelt die Flüssigkeiten gut durch einander. Darauf fügt man 4,5 Grammen Salmiak hinzu, lässt denselben durch sanftes Bewegen sich darin auflösen, schüttelt dann kräftig durch einander und stellt die Röhre ruhig. Schon sogleich wird die Flüssigkeit trübe und allmälig setzt sich das Morphin in Gestalt eines sandigen Krystallpulvers daraus ab, was nach 3 bis 4 Stunden vollendet seyn wird. Dieses abgesetzte Morphin sammelt man sorgfältig auf einem befeuchteten Filtrum, wäscht es hinreichend mit Wasser und trocknet es mit dem Filtrum bei höchstens +50°. Dann lässt man etwa 3 Grammen Chloroform durch das Morphin auf dem Filtrum durchlaufen, darauf noch 2mal 1,5 Grammen Chloroform, trocknet das restirende Morphin wieder in gelinder Wärme, wägt es und bringt es ohne einen Abzug in Rechnung; was man bekommt, betrifft das Morphin für 5 Grammen Opium und gibt daher mit 20 multiplicirt die Morphin-Procente in demselben.

Dieses Verfahren ist im Allgemeinen dasselbe wie das im Vorhergehenden angeführte expeditere von Hager, bietet aber einige, wie es scheint, zweckmässige Abänderungen und Abkürzungen dar, in Folge welcher die ganze Operation eine Zeit von nur 12 Stunden in Anspruch nimmt, und liefert, wie Jacobson durch vergleichende Bestimmungen gefunden zu haben angibt, mehr Morphin, wie alle von ihm nachgeprüften Methoden von Anderen. Ausserdem ist das Verfahren billiger, weil andere Methoden wenigstens 10 bis 15 Grammen Opium anzuwenden verlangen.

Zur Aufnahme in die 6. Ausgabe der „Pharmacopoea austriaca“ schlägt Schneider (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 351) vor, von einem zulässigen Opium das Bestehen einer der beiden folgenden Bestimmungsweisen des Gehalts an Morphin etc. zu fordern:

a. Man extrahirt 10 Grammen des getrockneten und gepulverten Opiums wiederholt mit zweckmässigen Theilen einer Mischung von 20 Grammen Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) und 150 Grammen Wasser. Der ungelöste und getrocknete Rückstand von dem Opium soll nun nicht über 4,5 Grammen wägen. In den vermischten und filtrirten Auszügen, welche nun also 5,5 Grammen von dem Opium aufgelöst enthalten, löst man nun 20 Grammen Chlornatrium, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden lang ruhig stehen, filtrirt den dabei entstandenen Niederschlag (Narkotin) ab, wäscht mit einer Lösung von Chlornatrium nach, versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor bis zum schwachen Ueberschuss, lässt 24 Stunden lang ruhig stehen, sammelt das während der Zeit krystallinisch ausgeschiedene Morphin, löst es wieder in Essigsäure, fällt es nochmals mit Ammoniakliquor, um es nun zu waschen, zu trocknen und zu wägen. Dasselbe soll nun nicht weniger als 1 Gramm betragen, das trockne Opium also 10 Proc. Morphin enthalten.

b. Man rührt 10 Grammen des getrockneten und gepulverten Opiums mit Wasser zu einem Brei an, lässt 24 Stunden lang maceriren, bringt ihn dann auf einen Trichter, dessen Röhre lose mit Baumwolle verstopft ist und lässt, nachdem das Flüssige daraus abgetropft ist, noch 100 Grammen Wasser in der Art deplacirend durchgehen, dass die letzte Wasserportion davon geschmacklos abtropft. Der so erhaltene Auszug wird mit 10 Grammen gelöschtem Kalk versetzt, damit 10 Minuten lang gekocht, filtrirt, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, bis auf 10 Grammen verdunstet, filtrirt, nachgewaschen, das Filtrat mit Ammoniakliquor bis zum schwachen Ueberschuss versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und das alsdann ausgeschiedene Morphin wie vorhin behandelt und gewogen. Dasselbe darf nicht unter 1 Gramm wägen.

Natur des Opiums. Indem Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 208) die Zeitfrage aufstellt: *Was ist Opium?* knüpft er daran die Bemerkung, dass wir, ungeachtet der zahlreichen darin bereits aufgefundenen interessanten Körper, doch noch nicht im Stande wären, auf jene Frage eine erschöpfende Antwort zu geben, und um nun einen Beitrag dafür zu liefern, hat er ein gutes türkisches Opium mit 10 Procent Morphingehalt der Reihe nach mit Benzin, Alkohol, Wasser, Essigsäure und Ammoniakliquor (mit allen bis zur genügenden Erschöpfung) ausgezogen. Das *Benzin* hatte daraus 10,83 Procent ausgezogen (wovon 4,5 Procent *Narkotin* und 6,33 Proc. *Caoutchouc* waren). *Alkohol* löste aus dem Rückstande weitere 57,67 Proc. auf, welche alle Basen etc. des Opiums einschlossen, ohne die zahlreichen darin eingeschlosse-

nen Körper specieller von einander zu trennen und zu bestimmen. *Wasser* zog aus dem Rückstand fernere 9,67 Procent *Pflanzenschleim* aus, aber Arabin war darin nicht aufzufinden, so dass Flückiger daraus den Schluss zieht, dass ein Opium, worin man Arabin erkenne, damit verfälscht worden seyn müsse. *Essigsäure* zog dann nur 1,73 Proc. Salze mit ein wenig Pektinsäure und färbender Materie aus. *Ammoniakliquor* dagegen löste nun noch 7,33 Proc. *Pektinsäure* auf, einen Bestandtheil, der bis jetzt noch nicht als im Opium vorkommend aufgestellt worden ist. Der nun noch 10,38 Proc. betragende Rückstand von dem Opium endlich gab nur noch 2,39 Proc. Asche, während das Opium selbst 5,32 Proc. Asche lieferte.

Missbrauch des Opiums in England. Dass in England der Genuss des Opiums eine immer mehr um sich greifende strafbare Gewohnheit geworden, wissen wir schon lange, ohne dass über den Umfang derselben genauere Nachrichten vorlagen, von dem wir uns aber nach einigen im „Buchn. N. Repert. XVII, 435“ aus dem Medical Journal mitgetheilten Angaben vom Dr. Hawkins eine gute Vorstellung machen können.

Von allem Opium, was in England eingeführt wird, consumiren die Grafschaften Lincolnshire und Norfolk allein die Hälfte. Ein Apotheker in *Lynn* verkauft jährlich 200 Pfund und ein anderer 140 Pfund festes Opium, neben wöchentlich 5 bis 6 Gallonen Laudanum und 5 bis 6 Gallonen von Godfrey's Elixir. Ganze Schubladen voll von 1/2 Drachma schweren Dosen von Opiumpulver werden in den Apotheken zum Verkauf abgetheilt vorräthig gehalten, und manche Personen verschlucken täglich 3 solcher Dosen. Hawkins hat daher wohl Recht, wenn er die dortige unverhältnissmässig grosse Sterblichkeit unter den kleinen Kindern und überhaupt das allgemeine Herunterkommen der dortigen Generation dem so strafbaren Missbrauch des Opiums zuschreibt, und wenn er die Behörden auffordert, denselben zu unterdrücken.

Argemone mexicana. Die Samen dieser Papaveracee, auf welche Hamilton (Jahresb. für 1853 S. 53) als ein vorzügliches Mittel gegen Cholera aufmerksam gemacht hat, sind von Charbonnier (Recherches pour servir à l'histoire botanique, physique et chimique de l'Argemone de Mexique. Thèse. Paris 1868) chemisch analysirt worden, und hat er darin nach Procenten gefunden:

Fettes Oel	36,20	Stärke	17,72	Zellstoff	6,52
Albumin	13,38	Gummi	2,54	Salze	8,60
Casein	4,32	Zucker	4,38	Wasser	7,10

Das *fette Oel* war trocknend, roch schwach widrig, schmeckte schwach scharf und bewirkte schon zu 15 bis 30 Tropfen sowohl Erbrechen als auch Purgiren. Dasselbe hätte daher wohl eine genauere Untersuchung auf die darin aufgelösten Körper verdient, indem das eigentliche fette Oel doch wohl nicht jene Wirkungen

besitzt, zumal das fette Oel es gerade ist, welches nach Hamilton so ausgezeichnete Dienste in der Cholera leisten soll.

In den Blättern und Samenkapseln hat Charbonnier bestimmt *Morphin* nachgewiesen. — Ein Weiteres darüber kann im Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. 348—358 nachgelesen werden.

Bixineae. Bixineen.

Bixa orellana. Die Asche der Samen des Orleanbaums (wahrscheinlich wohl mit dem sie umgebenden Orlean) ist auf ihre Bestandtheile von Ebert aus Chicago (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 438) untersucht worden. Der Same gab 5,1476 Proc. Asche, in 100 Theilen bestehend aus:

Kali	27,410	Schwefelsäure	6,538
Natron	7,401	Phosphorsäure	17,957
Kalkerde	6,484	Kieselsäure	12,627
Talkerde	7,106	Kohlensäure	8,093
Thonerde	0,808	Manganoxyd	0,167
Eisenoxyd	0,765	Chlornatrium	4,584

Laird (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 156) hat den Orlean mit einem Stärke-haltigen Mehl und einer kleinen Menge von einer smaragdgrünen Substanz verfälscht gefunden. Das Mehl schien ihm das Pulver von Leinsamenkuchen zu seyn.

Granateae. Granateen.

Punica granatum. Anknüpfend an die im Jahresberichte für 1865 S. 65 mitgetheilte Behauptung von Rump & Lehners, dass die Stammrinde dieses Baums ungleich weniger wirksam sey, wie die ursprünglich erprobte Wurzelrinde desselben, und diese daher wegen ihrer allgemeinen Ersetzung durch die Stammrinde an Ruf allmälig sehr verloren habe, sucht Dr. Harz (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmac. XVIII, 560) zu beweisen, dass die Wurzelrinde allein niemals in den Handel gekommen und angewendet worden sey, sondern höchstens nur dann zugleich der Stammrinde beigemengt gewesen seyn könne, wenn man bei der Einsammlung der letzteren von den Bäumen, welche dadurch jedenfalls getödtet würden, auch die Rinde von der starken Wurzel derselben mit abgeschält habe, um sie nicht verloren zu geben.

Diese Erklärung gründet er insbesondere auf eine speciell darüber von dem Hause Lotier Fils in Grasse eingezogene Erkundigung, nach welcher von daher seit den ältesten Zeiten nur Stammrinde in den Handel gebracht worden sey, so wie auch auf die Beschaffenheit der Rindenproben in alten pharmacognostischen Sammlungen und bei allen Droguisten.

Um sich ferner genauere Kenntniss von der Wirksamkeit dieser Stammrinde zu verschaffen, veranlasste Harz einige Aerzte, dieselbe gegen Bandwurm anzuwenden, und zwar jedes Mal, wo die Patienten das Mittel vertragen konnten, mit dem gewünschten Erfolge.

Harz will nun zwar nicht völlig in Abrede stellen, dass ursprünglich die Wurzelrinde angewandt und empfohlen worden sey (woher sollte auch sonst der Name „Cortex radicis Granati“ gekommen seyn), aber er hält dieses für uns heute ganz gleichgültig, nachdem es feststehe, dass die Wurzelrinde allein factisch nirgends mehr angetroffen werde, und dass zu allen Curen, welche seit einer Reihe von Jahren angeblich mit der Wurzelrinde gemacht worden seyen, nur die Stammrinde gedient habe.

Uebrigens haben Rump & Lehners nicht behauptet, dass die Stammrinde unwirksam sey, wie Harz angibt, sondern sie haben nur gesagt, dass sie bei Weitem weniger wirksam sey, wie die Wurzelrinde, und ist diese Behauptung wohl noch nicht durch die vorstehenden Angaben als widerlegt zu betrachten; ist sie richtig, so sieht man nicht ein, warum das Bessere dem Schlechteren Platz machen und der Patient eine grössere Masse von dem widrigen Mittel verschlucken sollte.

Zur Unterscheidung zwischen Wurzel- und Stammrinde erinnere ich hier an die im vorigen Jahresberichte S. 132 mitgetheilte gründliche Characteristik derselben von Vogl.

Myrtaceae. Myrtaceen.

Eucalyptus dumosa. Von dem *Lerp* genannten, auf den Blättern dieser Myrtacee durch Insecten erzeugten, eben so eigenthümlichen als merkwürdigen Product hat Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 277) eine Portion bekommen und zu einer neuen genauen Untersuchung verwandt, welche ein sehr interessantes Resultat ergeben hat und die von Anderson (Jahresb. für 1849 S. 68) damit ausgeführte Analyse als mehrfach unrichtig nachweist. Während nämlich der letztere nach Procenten

Fruchtzucker	49,06	Inulin	13,80	Stärke	4,29
Cellulose	12,04	Gummi	5,77	Wasser	15,01

gefunden hatte, zeigt jetzt Flückiger, dass es ausser 14,25 Proc. *Wasser* nur noch 2 eigenthümliche Körper enthält, nämlich:

Zucker in einer Menge von 53,1 Procent, welcher zwar wie der Fruchtzucker syrupförmig ist, aber die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts dreht, während der Fruchtzucker bekanntlich nach Links dreht. — Und

Stärke in einer neuen, sehr interessanten und namentlich dadurch eigenthümlichen Modification, dass sie ganz structurlos ist, aber eigenthümliche Gestalten annehmen kann, dass sie von kaltem Wasser kaum aufgelöst wird, sich aber in siedendem Wasser auflöst, ohne damit einen Kleister zu bilden, und beim Erkalten ähnlich dem Inulin daraus wieder absetzt, und dass sie darum doch wie gewöhnliche Stärke durch Jod blau gefärbt wird.

Das Interessanteste derselben besteht dann noch darin, dass sie nicht im pflanzlichen Organismus abgelagert wird, sondern ihre Entstehung direct einer thierischen Thätigkeit verdankt.

Sterculiaceae. Sterculiaceen.

Sterculia acuminata. Im Jahresberichte für 1865 S. 157) habe ich einige Nachrichten über die Früchte dieses interessanten Baums, deren Gebrauch und Gehalt an *Caffein* von Daniell und von Attfield mitgetheilt. Von den *Guru-Nüsse* genannten Früchten hatte Rohlfs einige Exemplare aus Guinea an Liebig gesandt, von denen Kolb, wie Buchner in seinem „N. Repert. XVIII, 315" berichtet, eine Frucht im warmen Gewächshause zu München eingepflanzt hatte, welche auch wirklich aufgegangen und nun als hoffnungsvolle Pflanze in jenem Gewächshause zu sehen ist, wozu man noch in keinem europäischen Garten Gelegenheit hatte. Einige der Früchte und ein aus anderen Früchten dieses Baums dargestelltes Caffein hat Liebig dem pharmaceutischen Cabinet in München geschenkt, worin man sie sich mithin ansehen kann.

Canellaceae. Canellaceen.

Cinnamodendron corticosum. Im Jahresberichte für 1862 S. 75 habe ich die Nachweisung von Hanbury mitgetheilt, dass dieser auf Jamaica wachsende und daselbst von Miers entdeckte Baum es ist, der die Rinde liefert, welche seit dem schon vor mehr als 200 Jahren erfolgten gänzlichen Verschwinden der wahren Cortex winteranus (S. 87 d. B.) für dieselbe in der Art gehalten, gesetzlich vorgeschrieben und angewandt worden ist, dass sie offenbar als ein officinelles Mittel für sich angesehen und, wenn Aerzte Cortex winteranus verordnen, auch jetzt noch bis auf Weiteres dispensirt werden muss. In der Literatur hat man der Rinde von diesem Cinnamodendron corticosum, welche durch mehrseitige erschöpfende Beschreibungen völlig genügend bekannt ist, nun wohl den Namen *Falsche Wintersrinde* (Cortex winteranus spurius) beigelegt; da aber bekanntlich auch diese Rinde wiederum sehr häufig durch mehrere andere Rinden von bekannten Bäumen (Canella alba, Cinnamomum Culilawan, Croton Malambo) substituirt worden ist und, wegen mangelhafter Zufuhr, noch fortwährend häufig substituirt wird, und da die Rinden dieser Bäume auch ihrerseits officinell sind, so dürfte es zur Vermeidung von Missverständnissen wohl nur zweckmässig erscheinen, alle diese Rinden mit den ihren Ursprung ausweisenden Namen zu bezeichnen, die Rinde von Cinnamodendron corticosum somit

Cortex Cinnamodendri corticosi und im Deutschen *wilde Zimmetrinde* zu nennen. Den erwähnten Substitutionen derselben fügt nun Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 30) wieder noch eine neue hinzu, nämlich eine Rinde, welche er zwischen der wilden Zimmetrinde und sowohl im Handel als auch in Sammlungen unter dem Namen

Cortex Costi amari antraf. Bisher hielten wir einen „Costus amarus" für den Bast von Stamm und dicken Aesten alter Exem-

plare der Canella alba, welcher Auffassung auch die in meiner Sammlung befindlichen Stücke von Costus amarus gut entsprechen; allein Vogl fand seine Proben sowohl von der Cortex Canellae albae als auch von der Cortex Cinnamodendri so abweichend, dass er sie von einer eignen Cinnamodendron-Art ableiten zu dürfen glaubt. Er beschreibt seine Rinde nun folgendermassen:

Die Stücke sind im Allgemeinen dicker, wie die wilde Zimmetrinde, nämlich 5 bis 6 Mm. bei einer Breite von 3 bis $3^1/_2$ Cm. Auf der Aussenseite sind sie röthlichgrau mit abgeriebenen grösseren und kleineren rundlichen rostfarbigen Stellen, im Bruche körnig, auf der Innenseite cacaobraun und glatt. Der Querschnitt zeigt eine peripherische blassgelbe, 0,5 bis 0,8 Mm. breite, zackig in die Mittelrinde vorspringende Steinzellenschicht. Der Bast ist wie die Mittelrinde gleichförmig rothbraun, in der inneren Hälfte undeutlich radial gestreift. Ueber der ganzen Querschnittsfläche bemerkt man sehr zahlreiche runde, harzartig glänzende Punkte (Oel- und Harzzellen). Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack aromatisch, fast campherartig, hintennach etwas pfefferartig beissend.

Die *Aussenrinde* ist dieselbe Steinzellenschicht, wie bei der wilden Zimmetrinde. Die *Mittelrinde* besteht aus zahlreichen Schichten nicht weiter, etwas tangential gestreckter, am Längenschnitt rundlich polygonaler dünnwandiger Zellen von der Grösse der Steinzellen. Sie führen theils Stärke und daneben sehr reichlich eine braune, in Kalilauge mit tief purpurrother Farbe vollkommeu sich lösende Masse, theils Krystalldrusen von oxalsaurem Kalk. Zahlreiche grosse kugelige Zellen mit einem in Kalilauge mit citrongelber Farbe löslichen Harzballen finden sich dazwischen eingestreut. Die Mittelrinde geht ohne Grenze in die Aussenschicht der Innenrinde über. Die *Innenrinde* selbst besteht aus 1 und 2 Zellen breiten Markstrahlen, deren Zellen nur selten eine Krystalldruse führen und aus vorwaltend 3, selten 3 oder 4 Zellen breiten Baststrahlen, welche aus in radialer Richtung regelmässig wechselnden Schichten von Bastparenchym und Siebröhren zusammengesetzt sind. Spärliche schmale aber ziemlich lange und sehr dickwandige, am Querschnitt runde Bastfasern, so wie zahlreiche sehr weite ellipsoidische, am Querschnitt kreisrunde Harzzellen sind diesem Gewebe eingestreut. Die Bastparenchymzellen führen denselben Inhalt wie die Zellen der Mittelrinde, die Siebröhren bloss die formlose braune Masse. Bei Behandlung mit Kalilauge färben sich die Bastzellen durch Aufnahme des durch dieses Mittel gelösten Farbstoffs der Parenchymzellen und Siebröhren schön purpurroth.

Von der wilden Zimmetrinde unterscheidet sich diese Rinde durch ein verschiedenes Aussehen eines Querschnitts, durch grössere Weite aller Elemente, durch derbere Zellwände und durch zahlreichere Harzzellen. Während ferner bei der wilden Zimmetrinde die Siebröhren am Querschnitt als zusammengefallene gelbe tangentiale Stränge erscheinen, sind diese Gewebselemente hier mit einer braunen Masse erfüllt und vorzüglich nur am radialen Längen-

schnitt durch die eigenthümliche sehr leicht sichtbare leiterförmige Tüpfelbildung ihrer Längswände zu erkennen. Während bei jener so ziemlich alle Markstrahlenzellen mit Krystalldrusen versehen sind, zeigen sich solche hier nur vereinzelt, indem die meisten Markstrahlenzellen Stärkekörner und eine Masse enthalten; während endlich diese letztere bei der wilden Zimmetrinde nur in gewissen, meist tangential gereihten Zellen der Mittel- und Innenrinde auftritt und der Einwirkung von Kalilauge widersteht, ist dieselbe hier in allen nicht verholzten Elementen, mit Ausnahme der Krystallzellen, nachweisbar, und löst sie sich hier sogleich und vollständig in Kalilauge auf, indem sich die Zellwände purpurroth färben und der mit Kalilauge behandelte Schnitt dadurch einen prächtigen Anblick gewährt.

Nach dieser Beschreibung stimmt diese Rinde mit dem Costus amarus meiner Sammlung in keiner Weise überein. Inzwischen habe ich zwischen der echten wilden Zimmetrinde oder ganz für dieselbe wohl Rindenstücke gefunden, welche mit der von Vogl übereinzustimmen scheinen, die ich aber für die Rinde alter Exemplare von Cinnamodendron corticosum halte, muss es aber dahin gestellt seyn lassen, ob dies richtig ist oder ob Vogl in der Ableitung von einer anderen Cinnamodendron-Art richtig urtheilt. Eine Rinde von Canella alba kann sie jedenfalls nicht seyn, schon weil dieser der braune Inhaltsstoff der Zellen fehlt, welchen Vogl in den Zellen seiner Rinde fand.

Sapindaceae. Sapindaceen.

Paullinia sorbilis. Ueber die *Guarana* hat Haaxmann (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1868 p. 289) eine aphoristische Geschichte geschrieben, um damit zu zeigen, dass die von Grimault in den Handel gesetzten Geheimmittel von der Guarana keinen erst von demselben neu entdeckten Arzneistoff betreffen, wie die öffentlichen Ankündigungen darüber sonst wohl vermuthen lassen könnten. Nach dem was ich von Zeit zu Zeit in diesen Jahresberichten über die Guarana mitgetheilt habe, kann ich hier darauf hinweisen.

Rhamneae. Rhamneen.

Rhamnus infectoria. Die im vorigen Jahresberichte S. 145 referirten und anscheinend unsere Kenntnisse abschliessenden Resultate einer Untersuchung über die Farbstoffe in den *Kreuzdornbeeren* und *persischen Gelbbeeren* von Lefort erscheinen durch eine chemische Erforschung derselben von Stein (Journal für pract. Chem. CV, 97—106) aufs Neue wieder in Frage gestellt, ohne die vielen bisher darüber bestandenen Widersprüche befriedigend aufzuklären.

Aus allen bisherigen Untersuchungen lässt sich jedoch so viel als feststehend annehmen, dass jene Früchte 2 Farbstoffe enthal-

ten, wovon der eine aus dem anderen erzeugt wird, und deren relatives Verhältniss daher in den Früchten je nach ihrer Reife ein verschiedenes seyn kann. Für diese beiden Körper hat Stein die Namen *Rhamnin* und *Rhamnetin* unter den vielen vorgeschlagenen gewählt und beibehalten.

Das *Rhamnin* von Fleury und Lefort, das *Rhamnetin* von Gellatly, das *Rhamnegin* von Lefort, das *Chrysorhamnin* von Kane und das *Xanthorhamnin* von Gellatly betrachtet Stein als einerlei Object in ungleichen Reinheitszuständen, für welches er im reinen Zustande den Namen Rhamnin festhält. — Das Xanthorhamnin von Kane betrachtet Stein jedoch als davon verschieden.

Stein hat nun das *Rhamnin* rein dargestellt und auf alle seine Eigenschaften geprüft, die ich jedoch nach den Mittheilungen aus Lefort's Abhandlung als bekannt ansehen kann. Aber er hat es analysirt und darin nach einem Mittel von 3 Analysen gefunden

Kohlenstoff	54,156
Wasserstoff	5,530
Sauerstoff	40,314

Dieses Resultat stimmt nicht mit der von Lefort dafür berechneten Formel $= C^{12}H^{12}O^{5} + 2\dot{H}$. Dagegen stimmt es mit der Zusammensetzung, welche Rochleder für die Ruberythrinsäure und Hlasiwetz für das Quercitrin gefunden haben, worüber Stein sich dahin ausspricht, dass das Rhamnin mit der Ruberythrinsäure selbstverständlich nicht in Beziehung zu bringen sey, dass aber der Annahme seiner Isomerie mit dem Quercitrin nichts entgegen zu stehen scheine.

Stein hat ferner das Rhamnin dem Einfluss von verdünnter Schwefelsäure, von Diastas und von einem zugleich auch in jenen Früchten vorkommenden Stoff (Rhamnin-Ferment) ausgesetzt und gefunden, dass es sich dadurch spaltet in das Rhamnetin und in einen gummiartigen, beim Kochen eine alkalische Kupferlösung reducirenden Körper, aber er hat beide Spaltungsproducte nicht weiter verfolgt. Dieses Rhamnetin soll vorzugsweise in den unreifen Früchten vorkommen, der eigentlich Zeuge färbende Körper derselben seyn, und die reifen an Rhamnin reichen Früchte sich daher nicht zum Färben eignen.

Von einer wechselseitigen isomerischen Verwandlung von Rhamnin und einem Rhamnegin, wie sie Lefort aufgestellt hat, kann demnach nicht mehr die Rede seyn. — Ebenso hat auch

Schützenberger (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 464) Lefort's Rhamnegin (Gellatly's Rhamnin) rein und krystallisirt dargestellt, untersucht und dabei gefunden, dass es ein wahres Glucosid ist, zusammengesetzt nach der Formel $C^{24}H^{32}O^{14}$, und dass es sich beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung

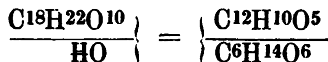


$$\left.\frac{C^{24}H^{32}O^{14}}{3HO}\right\} = \left\{\frac{C^{12}H^{10}O^{5}}{2C^{6}H^{14}O^{6}}\right.$$

unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 Atomen Wasser in 1 Atom *Rhamnetin* $=C^{12}H^{10}O^5$ und in 2 Atome eines *krystallisirbaren Zuckers* umsetzt, welcher mit dem Mannit isomerisch ist. — Im Allgemeinen stimmt dieses Resultat mit dem von Stein überein, aber nicht in Rücksicht auf den dabei entstehenden Zucker.

Das Rhamnegin kann 3 und das Rhamnetin 2 Atome Wasser gegen 2 Atome Essigsäure auswechseln zu Producten, welche farblos und krystallisirbar sind.

Die Kreuzdornbeeren sollen ferner auch eine isomerische Modification von diesem Rhamnegin und daneben noch einen zweiten Farbstoff enthalten, welcher letztere in Wasser unlöslich ist, und welcher das *Rhamnin* von Lefort betrifft, aber eine ganz andere Zusammensetzung, wie Lefort dafür aufstellt, besitzt nämlich $=C^{18}H^{22}O^{10}$. Dieser Farbstoff ist ebenfalls ein Glucosid und liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung



$$\frac{C^{18}H^{22}O^{10}}{HO} = \frac{C^{12}H^{10}O^5}{C^6H^{14}O^6}$$

mit nur 1 Atom Wasser allerdings auch das Rhamnetin, aber daneben nur 1 Atom von dem mit Mannit isomerischen Zucker.

Schützenberger nennt daher zur Vermeidung von Irrthümern die beiden isomerischen und in Wasser löslichen Rhamnegine *αRhamnegin* und *βRhamnegin*, die Spaltungsproducte davon *αRhamnetin* und *βRhamnetin*, und endlich den in Wasser unlöslichen Farbstoff dagegen *Rhamnin*.

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Mercurialis annua und *Mercurialis perennis*. In diesen beiden Euphorbiaceen hatte Reichardt (Jahresb. für 1863 S. 52) eine flüchtige Base, das

Mercurialin entdeckt und damals eine genauere Untersuchung desselben angekündigt. Diese ist nun erfolgt und die Resultate derselben sind von ihm nun im „Journ. für pract. Chemie CIV, 301" ausführlich mitgetheilt worden.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieses Mercurialin zwar dieselbe chemische Zusammensetzung hat, wie *Methylamin* $=C^2H^{10}N$, dass es aber in den Eigenschaften davon so abweicht, um noch nicht damit als identisch, sondern nur als damit isomerisch betrachtet werden zu können.

Das Mercurialin ist in allen Theilen beider Gewächse und selbst in dem Samen derselben enthalten und die Darstellung daraus ist folgende:

Man destillirt die ganzen Pflanzen mit Wasser und einem Zusatz von Kali oder Kalk, sättigt das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet bis zur Trockne, zieht das zurückbleibende Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Mercurialin wiederholt mit absolutem Alkohol aus und filtrirt das dabei ungelöst bleibende schwefelsaure Ammoniak ab. Die

vermischten Auszüge werden durch Verdunsten von Alkohol befreit, wobei ein halbflüssiger Rückstand bleibt, der das schwefelsaure Mercurialin ist und immer auch noch etwas schwefelsaures Ammoniak enthält. Um dieses Ammoniak zu entfernen, versetzt man den Rückstand in einer Kochflasche mit Kali, Natron oder Kalk im Ueberschuss und erhitzt ihn damit bis zu der Temperatur des schmelzenden Paraffins, mithin durch Einsenken der Kochflasche in ein Paraffinbad, und leitet während des Erhitzens einen ununterbrochenen Strom von Kohlensäuregas darüber weg, indem man die Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen hat, in welchen 2 Röhren eingesteckt sind, durch deren eine das einströmende Kohlensäuregas bis nahe auf den mit Kali oder Natron versetzten Rückstand geführt wird, während das andere mit dem Kork sich endigende die entstehenden kohlensauren Salze von Ammoniak und von Mercurialin ableitet und in 2 bis 3 mit einander durch Röhren in Verbindung gebrachte und nicht abgekühlte Vorlageflaschen führt. Die erste dieser Flaschen wird dann bald von selbst so warm, dass das kohlensaure Ammoniak, was sich anfangs darin mit dem kohlensauren Mercurialin condensirte, daraus wieder fort- und in die zweite Flasche übergeht, während das letztere als viel weniger flüchtig in der ersten rein zurückbleibt. — Reichardt ist der Meinung, dass man auf diese einfache Weise auch Coniin und andere analoge Basen zweckmässig von Ammoniak befreien könne.

Das in der ersten Vorlageflasche condensirte kohlensaure Mercurialin verändert sich leicht und nimmt dabei eine bräunliche Farbe an. Man sättigt es daher sogleich mit Salzsäure oder Oxalsäure, verdunstet zur Trockne, vermischt den Rückstand mit pulverisirtem kaustischen Kalk und destillirt in eine gut abgekühlte Vorlage, bis kein Mercurialin mehr übergeht.

Das reine Mercurialin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, reizt die Augen zu Thränen, wirkt jedenfalls nicht wenig narkotisch, reagirt stark alkalisch, riecht intensiv nach Ammoniak und an die frische Pflanze selbst, so wie an Nikotin und Coniin erinnernd, erzeugt mit Salzsäure, ähnlich wie Ammoniak, weisse Nebel, siedet und destillirt bei +140°, und verändert sich leicht in Berührung mit der Luft, wobei es ähnlich wie Coniin und Nikotin braun und dick wird.

Von den Salzen des Mercurialins hat Reichardt folgende dargestellt und beschrieben:

Salzsaures Mercurialin $= C^2H^{10}N + HCl$ wird durch Sättigen der Salzsäure mit reinem oder kohlensaurem Mercurialin und Verdunsten bereitet. Das Salz krystallisirt in regulären Formen und effloreseirt sehr ähnlich wie Salmiak. Es ist sehr zerfliesslich und daher leicht in Wasser und selbst absolutem Alkohol löslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Salzsaures Mercurialin-Platinchlorid $= C^2H^{10}N + HCl + PtCl^2$ erzeugt sich aus der Lösung des vorhergehenden Salzes oder eines anderen Mercurialinsalzes mit Platinchlorid. Es ist ziemlich leicht

löslich in Wasser, scheidet sich dann aber bald ab, wobei zuerst kleine verworrene Nadeln erscheinen, die bald wieder zusammenschmelzen, dann treten sechstheilige Rosetten auf, deren einzelne Glieder schön abgerundet sind, und endlich sieht man an Stelle derselben prachtvoll goldgelbe, gerade, regelmässige sechsseitige Plättchen des Doppelsalzes sich erzeugen. Setzt man Alkohol zu, so erscheint dasselbe viel rascher und, namentlich beim Bewegen der Flüssigkeit, prächtig schillernd, aber in kleineren Plättchen. In Aether und absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

In der Erzeugung dieses Salzes liegt die kennzeichnendste Reaction auf Mercurialin, und unter einem Mikroskop kann man leicht und sicher die regulären Octaeder von Ammoniumplatinchlorid darin erkennen, wenn das Mercurialin nicht völlig von Ammoniak befreit worden war.

Schwefelsaures Mercurialin $= C^2H^{10}N + \dot{H}\ddot{\bar{S}}$ entsteht durch Sättigen verdünnter Schwefelsäure mit reinem oder kohlensaurem Mercurialin und schiesst dann in sternförmig gruppirten Nadeln an. Es zieht leicht Feuchtigkeit an, ist sehr leicht löslich in Wasser, und die Lösung reagirt neutral. Von absolutem Alkohol wird es nicht aufgelöst.

Salpetersaures Mercurialin $= C^2H^{10}N + \dot{H}\ddot{\bar{N}}$ wird eben so bereitet, wie das schwefelsaure Salz, und krystallisirt in langen farblosen prismatischen Krystallen, die sehr zerfliesslich sind, sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung neutral reagiren.

Oxalsaures Mercurialin $= C^2H^{10}N + \dot{H}\ddot{\bar{C}}$ wird durch Sättigen einer Lösung von Oxalsäure mit reinem oder kohlensaurem Mercurialin gebildet und dann durch Verdunsten erhalten. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, zuweilen auch, namentlich bei rascherem Anschiessen nach einem Zusatz von Alkohol, in sechsseitigen Plättchen. Das Salz ist völlig farblos, fühlt sich etwas fettig an, hält leicht etwas Wasser gebunden zurück, was aber bei +100 bis 120° völlig daraus weggeht, und zieht wohl etwas Feuchtigkeit an, bleibt aber in geschlossenen Gefässen unverändert. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, dagegen nicht in Alkohol, und scheidet es sich daher auch ab, wenn man eine Lösung von salzsaurem Mercurialin in Alkohol mit Oxalsäure versetzt.

Nächst dem Platindoppelsalz ist dieses oxalsaure Salz das characteristischste Salz von Mercurialin.

Reichardt räumt selbst ein, dass sowohl das Mercurialin als auch das noch so mangelhaft bekannte Methylamin noch weiter studirt und mit einander verglichen werden müssten, ehe man ihre Identität oder eventuelle Isomerie sicher aussprechen könne.

Mallotus philippinensis. Im vorigen Jahresberichte S. 152 habe ich die Characterisirung einer neuen und reinen *Kamalasorte* von Flückiger mitgetheilt, welche derselbe von Hanbury erhalten hatte. Jetzt theilt auch Henkel (N. Jahrbuch der Pharmac.

XXIX, 27) mit, dass er Hanbury eine Probe von einer Kamola verdanke, welche von der gewöhnlichen Kamala verschieden sey. Inzwischen gibt er darüber nur an, dass sie eine *rostbraune* Farbe habe, während die gewöhnliche Kamala ziegelroth gefärbt sey, und dass man darin gelbe Partikelchen bemerke, welche er unter einem Mikroskop als Sternhaare und Schülfern erkannt habe. — Sie ist also wohl dieselbe Kamala, welche Flückiger beschrieben hat.

Manihot utilissima und *Manihot Aipi* Pohl. Ueber den Erfolg der Cultur dieser beiden Euphorbiaceen (Jahresb. für 1865 S. 68) in der südbrasilianischen Colonie Blumenau theilt Hirschberg (Archiv der Pharmacie CLXXXIV, 258—259) genaue Nachrichten von Dr. Eberhard mit, welche das Jahr 1865 betreffen. In den Nachrichten werden die betreffenden Pflanzen einfach „Mandioka“ und „Aypim“ genannt, und glaube ich keinen Irrthum zu begehen, wenn ich diese Namen auf die beiden oben genannten Euphorbiaceen beziehe.

Bekanntlich werden diese beiden für das tropische Amerika so wichtigen Gewächse wegen ihrer Stärke-reichen Wurzeln angebaut, um daraus die Stärke (Cassavamehl — brasilianisches Arrow-Root) und verschiedene andere Nahrungsmittel (Jahresb. für 1861 S. 69) herzustellen, und hat daher Eberhard die frischen Wurzeln beider Pflanzen nur in Bezug darauf analysirt und nach Procenten gefunden in den Wurzeln der Manihot

	utilissima	Aipi
Mehl (Stärke)	13,63	16,51
Faserstoff	23,49	22,25
Wasser	61,70	60,06
Asche	1,18	1,18

Die Asche beider Wurzeln bestand zur Hälfte aus in Wasser löslichen Salzen. — Dass die Wurzel der Manihot utilissima Blausäure enthält und daher sehr giftig ist, aber nicht die von M. Aipi, wird von Eberhard nicht erwähnt, so wie auch nicht die Behandlungsweise derselben zu dem im Jahresbericht für 1861 S. 68 aufgeführten Producten.

Von der *Manihot Aipi* liefert 1 Exemplar durchschnittlich 10 Pfund Wurzeln, und allemal 6 Pflanzen erfordern einen Flächenraum von 1 Quadrat-Brasse zu ihrer Vegetation. Auf einem Colonie-Morgen Land (dessen Bedeutung schon bei der Maranta arundinacea S. 46 angegeben worden ist) können daher 3000 Exemplare dieser Manihot-Art wachsen, dieselben 30000 Pfund Wurzeln entwickeln und diese wiederum 2273,7 Kilogrammen = 4953 Pfund Stärke (in den Nachrichten „Mehl“ genannt) liefern.

Von der *Manihot utilissima* ist der Ertrag auf einem gleich grossen Flächenraum an Pflanzen und Wurzeln ungefähr derselbe, aber da die Wurzel nur 13,63 Proc. Stärke enthält, so liefert von derselben 1 Colonie-Morgen auch nur 1880 Kilogrammen = 4089 Pfund.

Siphonia elastica. Bekanntlich hat *Caoutchouc* einen eigenthümlichen widrigen Geruch, der sich namentlich bei den daraus fabricirten Gegenständen und besonders beim Warmwerden zeigt. Müller (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 392) gibt nun an, dass man diesen Geruch vollkommen davon entfernen könne, ohne selbst die zartesten Formen davon zu beschädigen, wenn man sie nämlich in einem Kasten oder einem anderen geeigneten Gefäss ringsum mit Beinschwarz umgibt und dann vorsichtig damit erwärmt. Geschieht dieses Erwärmen durch warmes Wasser oder Wasserdampf, so soll das Caoutchouc zugleich auch vulkanisirt werden. Besonders empfiehlt Müller diese Behandlung bei den sogenannten „Flexibles diaphragmes" oder den Schläuchen von Caoutchouc, welche genau in Fässer passen, worin man Wein, Bier etc. gegen Luft geschützt und dadurch lange unverändert aufbewahren will und erfahrungsmässig auch kann, in Anwendung zu bringen (die Dauer und Stärke der Erwärmung wird je nach den Gegenständen und deren Dicke eine verschiedene seyn, und das käufliche Beinschwarz wird dazu immer wohl vorher durch starkes Ausglühen von nicht völlig verkohlten und überhaupt von eingesogenen brenzlichen etc. Stoffen befreit worden seyn müssen).

Diese Angaben von Müller sind aber wohl nur aus der Abhandlung von Bourne (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 482) darüber entlehnt worden.

Croton Malambo. Die *Malamborinde* ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 29) gründlich untersucht und characterisirt worden, und schliesst demnach sich diese Beschreibung an die Nachweisung ihres Ursprungs von Karsten (Jahresb. für 1860 S. 76). Vergl. auch S. 125 d. B.

Sie betrifft bis zu 4 Mm. dicke, 2 bis 3 Cm. breite (bis 3 Fuss lange W.), ziemlich harte Stücke, welche aussen mit weissem, silberglänzendem Kork und zahlreichen hirsekorngrossen und röthlichbraunen Korkwärzchen besetzt sind. Unter der Korkschicht sind sie röthlichbraun, auf der Unterseite aber schwärzlichgrau. Der Bruch ist im äusseren Theile kleinkörnig, im Inneren grobsplitterig. Auf dem Querschnitt zeigt sich die $^1/_4$ des Durchmessers betragende Mittelrinde weisslichgrau, und der Bast mit dunkleren, nach aussen zu keilförmig zugespitzten Zacken convergirenden Streifen. Sie schmeckt sehr bitter und schwach aromatisch.

Die *Aussenrinde* betrifft mehrere Schichten enger in den äusseren Reihen bräunlicher, in den inneren farbloser Peridermzellen. Die *Mittelrinde* ist ein gleichmässiges Gewebe dünnwandiger, am Querschnitt rectangulärer, wenig tangential gestreckter Zellen, welche entweder kleine Stärkekörner, oder einen einzelnen Krystall von oxalsaurem Kalk aus dem klinorhombischen Systeme, seltener eine Krystalldruse desselben Salzes, oder endlich eine homogene gelbliche, in Alkohol und Aether zum Theil mit gelber Farbe sich lösende Masse (ätherisches Oel?) enthalten. An der Innengrenze findet sich ein starker, fast vollkommen geschlossener Kreis sehr

dickwandiger gelber Steinzellen, welche die Grösse und die Form der der Mittelrindezellen haben. Die Aussenschicht der *Innenrinde* stellt ein ähnliches Gewebe dar, wie die Mittelrinde, und sie enthält unregelmässig eingestreut kleinere und grössere Steinzellengruppen, so wie in den äussersten Enden der Baststrahlen kleine Bündel von Bastfasern. Die übrige Innenrinde besteht aus regelmässig wechselnden Mark- und Baststrahlen. Erstere sind anfangs enge, erweitern sich dann nach aussen sehr ungleich und enthalten hie und da eine Gruppe von Steinzellen in der Grösse und Form der übrigen Markstrahlenzellen. Die sehr engen Baststrahlen sind aus fast ununterbrochenen radialen Strängen sehr enger, doch vollkommen verdickter, am Querschnitt rundlicher oder polygonaler Bastfasern, deren Wände nach der Behandlung mit Kalilauge orangefarbig und sehr deutlich geschichtet erscheinen, aus Siebröhren und spärlichem Bastparenchym zusammengesetzt. Krystallzellen finden sich eben so häufig in allen Partieen der Innenrinde, selbst zwischen den Bast- und Steinzellenbündeln.

Als Antidiarrhoicum und Anthelminticum steht diese Rinde durch ganz Columbien in grossem Rufe.

Euphorbia resinifera. Das *Euphorbium* ist von Flückiger (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 82—102) eben so gründlich als erfolgreich chemisch untersucht worden, und hat es dabei die folgenden Bestandtheile in den beigesetzten Procenten ergeben:

Euphorbon . .	22,0	Chlornatrium	1,2
Neutrales Harz .	38,0	Kali	Spuren.
Gummi (Bassorin)	18,4	Talkerde	Spuren.
Aepfelsauren Kalk	9,9	Phosphorsäure	Spuren.
Aepfelsaures Natron	2,5	Kieselsäure	Spuren.

Der Verlust = 8 Proc. besteht vorzugsweise in *Wasser*, von dem schon 5 Proc. bei +100° aus dem Euphorbium weggehen. Andere von seinen Vorgängern darin gefundene Körper (Arabin, Cerin, Myricin, Caoutchouc, andere organische Säuren ausser Aepfelsäure, andere Harze wie das aufgestellte, flüchtiges Oel) hat Flückiger nicht darin erkennen können. Das Euphorbon besitzt die drastischen und das neutrale Harz die scharfen Wirkungen des Euphorbiums.

Für die Untersuchung wählte Flückiger nur völlig reine durch sorgfältiges Auslesen von allen bekannten fremden beigemischten und anklebenden Körpern völlig befreite Euphorbiumstückchen aus. Unter einem Mikroskop waren in der Substanz keine Gemengtheile, namentlich keine Stärkekörner und keine krystallinische Absonderungen zu erkennen. Ein ätherisches Oel konnte Flückiger nicht daraus gewinnen, wiewohl das Euphorbium bis zu +100° einen angenehmen Geruch verbreitet. Bei +100° backt es zusammen, schmilzt aber in höherer Temperatur nicht, sondern wird bei einem gewissen Grade derselben zersetzt, unter Ausgabe von farblosen krystallisirten Sublimationen, von ei-

nem dunkel gefärbten Brenzöl und von einer sauren wässrigen Flüssigkeit. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser entwickelt es einen anderen, bestimmt an Lactuca virosa erinnernden Geruch, erweicht dabei zu einem weissen Schlamm, und tritt an das Wasser 32,8 Procent seines Gewichts ab, Der dabei entstandene Auszug reagirt nicht sauer, ist nur sehr schwach gelblich gefärbt und gibt mit Eisenchlorid keine Reaction auf Gerbsäure, während ein solcher mit dem ungereinigten Euphorbium hergestellter Auszug, gleichwie der gebliebene Rückstand, dunkelbraun ist und mit Eisenchlorid stark auf Gerbsäure reagirt, welche also nicht dem Euphorbium, sondern den Beimischungen angehört, und welche Quercitrin zu seyn scheint. Mit wenig Wasser kann aus Euphorbium nur höchst unvollständig eine Emulsion erzielt werden, und mit vielem Wasser gar keine. Ein kalter Auszug von Euphorbium mit Wasser zeigt beim Erhitzen nur eine schwache Trübung und dadurch nur Spuren von Eiweiss an. In einer bis zur völligen Erschöpfung des Euphorbiums fortgesetzten Abkochung fand Flückiger eine schon durch Bleizucker fällbare und durch Salpetersäure sich in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelnde *Gummiart* (Bassorin) aber weder wahres *Arabin* noch eine *Zuckerart*, und nach dem Ausfällen des Gummis mit Alkohol gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten einen trocknen Rückstand, der noch einmal in Alkohol gelöst, filtrirt, wieder verdunstet und in Wasser aufgelöst eine Flüssigkeit lieferte, die beim langsamen Verdunsten ein saures syrupförmiges Liquidum zurückliess, worin keine Krystalle zu bemerken waren, und welches beim weiteren Austrocknen eine körnige Masse lieferte, aus welcher durch Erhitzen sowohl Malinsäure als auch Fumarsäure in weissen Krystallnadeln und Blättchen sublimirt erhalten werden konnten. Diese beiden Säuren waren offenbar nur aus Aepfelsäure durch die Erhitzung entstanden, indem Flückiger nur diese, aber keine andere organische Säuren und auch keine Oxalsäure in jenem syrupförmigen Liquidum auffinden konnte, und sind sie es auch, welche beim directen Erhitzen des Euphorbiums, wie vorhin angeführt wurde, als farblose krystallisirte Sublimate auftreten. Eine weitere Prüfung des Extracts mit Wasser ergab als Bestandtheile desselben dann noch die gleichzeitige Verbindung der Aepfelsäure mit Kalk und mit Natron, so wie einen Gehalt an Chlornatrium und an 0,8 Procent von dem Euphorbon, dessen Hauptmasse jedoch in dem Rückstande enthalten ist, welcher beim Behandeln des Euphorbiums mit Wasser bis zur Erschöpfung übrig bleibt und davon 77,2 Procent im Gewicht beträgt.

Wird dieser Rückstand wiederholt mit 75 volumprocentigem Alkohol behandelt, so löst derselbe daraus das oben für das Euphorbium zu 38 Procent angegebene neutrale Harz auf, und lässt dieses beim Verdunsten zurück. Der von diesem schwachen Alkohol nicht gelöste Rückstand ist dann der Körper, welchen Flückiger Euphorbon nennt, verunreinigt nur noch mit wenig Gummi und Salzen, die aber beim Auflösen in Aether zurückblieben, so

dass die davon abfiltrirte Lösung beim Verdunsten das reine Euphorbon zurückliess. Das

Euphorbon besitzt nun folgende Eigenschaften: Es ist farblos, luftbeständig, geruchlos, entwickelt nur langsam einen nicht sehr starken scharfen Geschmack, und ist in Wasser so unlöslich, dass 1 Theil nicht weniger als 38000 Theile davon zur Lösung bedarf. Von 87 volumprocentigem Alkohol bedarf es 59 Theile bei +17°,5 zur Lösung, von schwächerem Alkohol dagegen ungleich viel mehr, aber in der Siedhitze löst dieser wie der starke Alkohol das Euphorbon sehr reichlich auf, und beim langsamen Erkalten setzt sich aus der Lösung der Ueberschuss in Gestalt von kugelrunden, dem Traubenzucker ähnlich aussehenden Wärzchen ohne Spur von wirklicher Krystallisation ab, beim rascheren Erkalten dagegen in Gestalt eines lockeren, der Magnesia ähnlichen und an Glaswände anhaftenden Staubes, und beim raschen Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als eine farblose glasige Masse, in der sich beim längeren Verweilen auf dem Wasserbade allmälig Krystallmittelpunkte und zuletzt concentrisch strahlige Kreise von kleinen undeutlichen Krystallen erzeugen. Die Lösung in Alkohol schmeckt wie das Euphorbium selbst sehr und anhaltend scharf, reagirt völlig neutral und wird durch Wasser milchig getrübt, ohne sich dann in der Ruhe wieder zu klären.

Dagegen löst sich das Euphorbon sehr leicht in Aether, Benzin, Amyl-Alkohol und Chloroform, so wie auch in Aceton und in Eisessig. Die Lösungen in Aether und in Benzin liefern beim langsamen Verdunsten das Euphorbon in ziemlich langen, oft federartigen Krystallnadeln, die mit Alkohol verdünnte Lösung in Chloroform dagegen in kurzen doppelt brechenden Prismen. Aus rasch verdunstenden Lösungen bleibt es als ein Firniss zurück, welcher bei +100° langsam auch die erwähnte Krystallstructur annimmt. Mit dem Euphorbon gekochtes Wasser hat nur so wenig davon aufgelöst, dass es nur schwach bitterlich schmeckt und durch Gerbsäure nicht getrübt wird; lässt man es auf einem Wasserbade stark verdunsten, so scheidet sich kein Euphorbon daraus ab, aber bei einer gewissen Concentration bekommt die Lösung einen rein bitteren Geschmack und die Eigenschaft durch Gerbsäure gefällt zu werden, und erst bei einer noch grösseren Concentration beginnt die Flüssigkeit, einen bitteren und scharfen Geschmack anzunehmen und auch Euphorbon abzusetzen.

Säuren und Alkalien lösen nicht merklich viel mehr Euphorbon auf als Wasser, auch zeigt es sich gegen dieselben eben so indifferent wie stabil. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern dasselbe beim Kochen nicht. Man kann es selbst mit Kalihydrat zusammenschmelzen, ohne eine nennenswerthe Zersetzung damit zu bewirken, und es bleiht sogar Natrium ohne Wirkung darauf, wenn man damit die Lösung in Alkohol bis zur Sättigung versetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Euphorbon nur schwer und mit gelbbräunlicher Farbe auf, und wird etwas von dieser Lösung in einer Porcellanschale so in Bewegung gesetzt, dass davon gefärbte

Ringe und Streifen erzeugt werden, und bringt man darauf etwas Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht in der Schale auf gleiche Weise in Bewegung, so färben sich die Ringe und Streifen von der gelbbräunlichen Euphorbon-Lösung da, wo sie mit dieser Säure in Berührung kommen, schön violett. Diese Reaction ist sehr characteristisch, und sie kann auch durch etwas Salpeter oder chromsaures Kali oder chlorsaures Kali (anstatt Salpetersäure) hervorgerufen werden, aber weniger schön ist sie, wenn man oben auf die Lösung des Euphorbons in Schwefelsäure etwas Salpetersäure giesst. — Salpetersäure löst das Euphorbon nur sehr langsam auf und dann erzeugt sie damit Oxalsäure und eine nicht krystallisirende Säure. — Brom greift das Euphorbon heftig an, erzeugt damit aber keine krystallisirende Verbindung. — Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt das Euphorbon kein Ammoniak. — Beim Erhitzen für sich bleibt das Euphorbon bis zu +100° noch unverändert, bei +106 bis 116° ist es ohne Färbung und ohne Gewichtsverlust geschmolzen, und erst darüber erfährt es eine Zerstörung und Verkohlung, wobei es schwere und scharfe Dämpfe entwickelt, aus denen sich ein dickes bräunliches Brenzöl und eine schwach saure Flüssigkeit condensirt.

Bei der Elementar-Analyse des Euphorbons bekam Flückiger Zahlenwerthe, welche sehr gut mit der von ihm dafür berechneten Formel $C^{26}H^{44}O^{2}$ übereinstimmen. — Dieser Körper ist demnach einer der neutralsten, indifferentesten und stabilsten organischen Atomcomplexe.

Flückiger weist dann nach, dass dieses Euphorbon derselbe Körper ist, wie 1) das von Rose (Jahresb. für 1841 S. 183) als Bestandtheil des Euphorbiums aufgestellte *schwer lösliche Euphorbiumharz*, und wie 2) der von Grosschopf (Jahresb. für 1864 S. 103) in einer 100 Jahr alten Tinctura Euphorbii abgesetzt gefundene und dann von Dragendorff & Alberti untersuchte Körper.

Flückiger vergleicht endlich das Euphorbon mit dem Betulin (wie auch schon Rose selbst am angef. O. S. 184), mit dem Asclepion (Ann. der Chem. u. Pharmac. LXIX, 125) und mit dem Lactucon (Jahresb. für 1846 S. 39). Das *Betulin* scheint dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, aber in den Eigenschaften bestimmt verschieden zu seyn. Das *Asclepion* ist zwar in den Eigenschaften ähnlich, aber in der Zusammensetzung sehr abweichend. Das *Lactucon* besitzt zwar analoge, aber doch auch abweichende Eigenschaften, und weicht in der Zusammensetzung, wenn man die bei der Analyse desselben gefundenen Procentzahlen als wahrscheinlich richtiger dem C^{26} proportional zu $C^{26}H^{40}O^{2}$ berechnet, nur um $-4H$ ab. — Sind nun auch alle diese Körper sowohl unter sich als auch von dem Euphorbon verschieden, so schliessen sie sich doch diesem Körper zu einer eigenthümlichen Gruppe von Substanzen an. — Das neutrale

Harz des Euphorbiums konnte Flückiger in keiner Weise farblos erhalten, und eben so war es auch nicht zum Krystallisi-

ren zu bringen. Wie schon oben angeführt, so ist es der Träger der scharfen Wirkungen, und es behielt diese Eigenschaft auch bei den Reinigungs-Versuchen bei. Es schmilzt und verbrennt nach Art der Harze, ist leicht löslich in Alkohol, und die Lösung röthet nicht Lackmus, auch wird dieselbe nicht durch Bleizucker gefällt. Von concentrirter Kalilauge wird es selbst in der Siedhize wenig angegriffen.

Bei der Elementar-Analyse wurden der Formel $C^{26}H^{44}O^{4}$ entsprechende Resultate erhalten. Von der des Euphorbons unterscheidet sich also seine Zusammensetzung durch ein Plus von 2 O, und könnte es daher wohl damit in genetischer Beziehung stehen.

Dieses Harz ist dasselbe, wie das, welches schon Johnston (Jahresb. für 1842 S. 350) aus dem Euphorbium darstellte, zumal er die dafür angegebene Formel $C^{40}H^{62}O^{6}$ selbst fraglich stellte.

Aurantieae. Aurantieen.

Citrus Aurantium. Die Isolirung des Bitterstoffs, des wahren und noch unbekannten *Aurantiins*, aus den unreifen Pomeranzen ist von Huschke (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 424) erstrebt worden, aber auch ihm ist sie trotz aller Mühe und Sorgfalt nicht gelungen. Ich halte es daher nicht für nöthig, die fruchtlos ausgeführten Versuche hier specieller vorzulegen, wogegen ich den Schluss anführen will, zu welchem er sich dadurch berechtigt glaubt:

Er nimmt nämlich an, dass der Bitterstoff der angewandten Früchte, gleichwie diese, noch nicht reif und bis zur Krystallisirbarkeit ausgebildet sey, und dass diese Ausbildung erst beim Reifen in den Samen zum Abschluss gelange. Er glaubt ferner, dass, wenn sich diese Annahme bestätige, welche er experimentell weiter verfolgen will, dem Pomeranzenbitter als Hesperidin zugleich das Todes-Urtheil gesprochen sey, und dass dasselbe dann nur noch als Limonin eine Berechtigung seiner Existenz hätte. — Dieser Schlnss bedarf gewiss einer gründlichen Prüfung, zumal es ja gerade nicht durchaus erforderlich ist, dass ein Bitterstoff auch krystallisirbar seyn muss, wenn er nur *rein* dargestellt wird.

Cassuvieae. Cassuvieen.

Rhus Coriaria & Rhus typhina. Bolley (Journ. für pract. Chemie CIII, 485) hat die Frage durch Versuche zu entscheiden gesucht, ob die Gerbsäure des *Sumachs* auch Gallussäure und Pyrogallussäure zu liefern fähig sey, wie solches Stenhouse gefunden haben wollte, nach Wagner (S. 19) aber nicht der Fall seyn soll.

Die dann unter Bolleys Leitung darüber von Bähr ausgeführten Versuche haben nun ganz entschieden herausgestellt, dass man aus der Gerbsäure des Sumachs in gleicher Weise, wie aus der Gerbsäure der Galläpfel, sowohl Gallussäure als auch Pyro-

gallussäure darstellen kann (in Folge dessen die Gerbsäure des Sumachs mit der der Galläpfel identisch zu seyn scheint, worauf auch die Reaction mit Eisenchlorid schon lange hingedeutet hatte.

Amyrideae. Amyrideen.

Balsamodendron Ehrenbergianum. In Betreff der *Myrrhe* hat Rode (N. Jahrbuch der Pharmacie XXX, 202) gewiss Recht, wenn er verlangt, dass man dieselbe nicht trockne, wie solches noch so allgemein geschehe, nun sie zu pulvern, weil dieses im Winter damit eben so gut gelinge, wie mit jedem anderen Gummiharze, und weil man durch das Trocknen einen wesentlichen Bestandtheil, das ätherische Oel, daraus wegtreibe.

Amyris elemifera L. Ueber das *Elemi* von diesem Baume theilt Henkel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 17) einige Nachrichten mit, welche vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara oder Cinaloa der vereinigten mexikanischen Staaten) mit Proben an den verstorbenen Guibourt gesandt waren und welche dann durch Vermittlung von Dr. Vorwerk in Henkel's Hände kamen. Das beigesandte Harz besteht aus 2 Formen.

Die *eine* derselben ist nach Schaffner wirklich das Product der angeführten Burseracee, welche in der Nähe von Tepic (Dept. Xalisco) an der Küste von Acapulco und San Blas wächst. Sie bildet unregelmässige, aussen weisslich bestäubte, harte, blassgelbliche Stücke, welche auf dem Bruche glasartig glänzen, muschelig und fast durchsichtig sind. Nach Henkel hat sie, abgesehen von einem penetranten Elemigeruch, mit den Elemisorten unseres Handels keine Aehnlichkeit, mehr dagegen mit mit *Elemi von Manilla* so wie auch mit dem *Elemi von Yucatan*, welches bekanntlich von Berg beschrieben und von der Preuss. Pharmacopoe gesetzlich vorgeschrieben worden ist.

Henkel fügt auch noch hinzu, dass das Elemi von Yucatan jedenfalls auch von der Amyris elemifera gewonnen werde, weil dieser Baum von Schaffner an der ganzen Küste, sogar bis nach Panama, angetroffen worden ist.

Diese Form hat Henkel noch nie in unserem Handel gesehen, und wäre sie nach ihm, wenn sie vorkäme, dem gewöhnlichen brasilianischen Elemi unseres Handels weit vorzuziehen.

Die *zweite* Form betrifft nach Schaffner ein Gemisch der Harze von verschiedenen Bäumen (ohnstreitig auch von der Amyris elemifera), welche nach der Einsammlung zusammengeschmolzen, durch ein Gewebe aus den Fasern der Agave americana colirt und dabei in eine mit den Blättern der Yucca longifolia ausgelegte Höhlung im Erdboden fliessen und erstarren gelassen werden. Die Fabrikation geschieht nach Schaffner im Dept. Oaxaca und das Product wird dort „Copal blanco“ oder „Copal de la Virgen“ genannt.

Diese Form ist blassgelb, trübe und hat einen schwächeren Geruch wie die erste.

Remolino (Copal de piedra, Incienso del pais, Steinkopal, Landweihrauch) ist ein ebenfalls von Schaffner mit eingesandtes und mit dem Elemi von Amyris elemifera im Zusammenhang stehendes Product thierischen Kunstfleisses, nämlich die an Felsen hängende Wohnung eines gesellig lebenden Insects (eine Cynips-Art?), welche dasselbe während seiner Metamorphosen beherbergt. Es bildet eine nach Elemi riechende, aus linsengrossen Quarzkörnern und angeblich dem gelben Harz von Amyris elemifera und anderen Bäumen in der Art conglomerirte Masse, dass man in derselben reihenweise angeordnete, 2,5 Cm. lange, oben und unten abgerundete Höhlungen erblickt, worin noch Reste von bräunlichen Insectenlarven eingebettet liegen.

Diese interessanten Massen werden auf allen Märkten angetroffen und als *Weihrauch*, namentlich für Kirchen, verkauft.

Caesalpineae. Caesalpineen.

Copaifera. An die im vorigen Jahresberichte S. 159 mitgetheilten Untersuchungen einiger *Copaivabalsame* reiht Flückiger (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 215) noch einige Angaben über eine Probe von Copaivabalsam, welcher auf Trinidad ganz bestimmt von

Copaifera Jacquini Desf. (C. officinalis L.) gewonnen wird und 1862 auf die Ausstellung eingesandt worden war, und die wir daher bis auf Weiteres

Trinidad-Copaivabalsam nennen können. Flückiger hat gewiss Recht in der Annahme, dass bisher wohl noch kein Copaivabalsam untersucht worden sey, von dem man als Ursprung die *Copaifera*-Art (auch wohl die ungemengte Beschaffenheit) so sicher angeben könne, wie bei dieser ihm durch Hanbury zugegangenen Probe, und er bedauert nur, dass ihm die geringe Menge davon nur die Prüfung der folgenden Attribute gestatte:

Dieser Trinidad-Balsam hat einen etwas feineren Geruch, wie die meisten Sorten des Handels, ist sehr dickflüssig und insbesondere dadurch von allen ihm vorgekommenen Sorten eigenthümlich und charakteristisch, dass sich die Copaivasäure in reichlicher Menge krystallinisch daraus abgesetzt hat, die sich aber beim Erwärmen grösstentheils darin auflöst. Eine 50 Millimeter lange Säule dieses Balsams zeigt ein Rotationsvermögen von 22°,4 nach Rechts, was mithin doppelt so gross ist, wie das von dem im vorigen Jahresberichte characterisirten Maracaibo-Balsam. Aber darum könnte dieser letztere Balsam doch ebenfalls wohl von der Copaifera Jacquini gewonnen werden, wenn man annimmt, dass das Rotationsvermögen des Balsams von einerlei Pflanze zwar dieselbe Richtung (nach Rechts) haben müsse, aber unter allen Umständen schwerlich völlig gleich stark sey. Inzwischen wagt Flückiger nach obigen Verhältnissen noch keine Entscheidung darüber auszusprechen.

Bactyrilobium Fistula. Ausser mit den Früchten von Cassia brasiliana und Cassia moschata (Jahresb. für 1864 S. 112) könnte die officinelle *Röhrencassie* von Bactyrilobium Fistula auch noch mit den Früchten von der

Cassia fistuloides Collad. substituirt vorkommen, über welche Henkel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 21) einige Nachrichten gibt, welche ihm durch Dr. Vorwerk vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara der vereinigten mexikanischen Staaten zugekommen sind.

Die Früchte dieser Cassienart sind den officinellen sehr ähnlich, aber etwas heller, zum Theil an den wenig erhabenen Nähten rostfarben, deutlich quergestrichelt. An dem oberen Ende befindet sich eine derbe Stachelspitze, und gegen die Basis hin sind sie ziemlich verdünnt (was nicht bei der officinellen Röhrencassie der Fall ist). Der reichlich vorhandene Fruchtbrei ist glänzend schwarz und rein süss schmeckend.

Henkel ist der Ansicht, dass diese Früchte, wenn sie dereinst importirt werden sollten, wohl als anwendbar anzusehen seyn dürften.

Tamarindus indica. Bekanntlich betrifft das Fruchtmark dieses Baums die allein officinellen *ostindischen Tamarinden*, und ist angeblich dafür eine andere unzulässige Sorte unter dem Namen *westindische Tamarinden* vorgekommen, welche natürlich weicher, heller gefärbt und herbe im Geschmack und daher durch eingearbeiteten Zucker sehr süss schmeckend gemacht worden seyn sollte. Ueber diese letzteren Tamarinden theilt nun Henkel (N. Jahrb. für Pharmac. XXIX, 20) einige Nachrichten mit, welche derselbe durch Dr. Vorwerk vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara der vereinigten mexikanischen Staaten) zur Veröffentlichung bekommen hat. Zufolge dieser Nachrichten betreffen sie das Fruchtmark von

Tamarindus occidentalis Gaertn., welcher Baum in Westindien und Mexico cultivirt wird, und den mehrere Autoren als eine Culturform von Tamarindus indica betrachten, aber Gaertner, Roxbourgh und Decandolle für eine selbstständige Tamarinden-Art erklären, wofür auch die Beschaffenheit der Früchte etc. zu sprechen scheinen.

Die Früchte sind bei Weitem kleiner und schlanker, meist nur 1 bis 2samig, 3 bis 7 Cm. lang, 1,8 bis 2,6 Cm. breit, hell rostfarben, durch zahlreiche kleine gelbe Vertiefungen matt und rauh, an der Bauchnaht, die jedoch nur sehr undeutlich an einzelnen Exemplaren zu erkennen ist, fast gerade verlaufend, an der entgegengesetzten Seite bauchig gewölbt und zwischen je 2 Samen meist sehr stark eingeschnürt, oft nach der Spitze zu verjüngt und in eine 2 Mm. lange stumpfe Stachelspitze auslaufend. Gegen die Basis hin sind die Früchte lang und dünn ausgezogen und werden dort von dem schräg abgestutzten, 6 bis 8 Mm. langen vertrockneten Unterkelch scheidenartig umfasst. Die einsamigen sind von der Seite her nur wenig zusammengedrückt und fast rundlich, und

die mehrsamigen etwas flacher. Die sehr brüchige dünne Schale ist innen gelbbräunlich, rauh und bedeckt eine *sehr süsse* und von wenigen Gefässbündeln bedeckte, durchscheinende Pulpe, deren Farbe der des Fleisches getrockneter Pflaumen entspricht. Die Samen sind unregelmässig, unregelmässig flachgedrückt, am Hilum etwas verbreitert, am entgegengesetzten Ende mit einer kurzen Spitze versehen, glänzend, kastanienbraun, auf jeder der beiden Seiten einen deutlich begrenzten dunkleren Fleck zeigend; sie liegen einzeln in den Fächern von unregelmässiger Gestalt, welche mit einer derbfilzigen, graugelblichen und fasrigen Masse ausgekleidet sind.

Durch diese Beschaffenheit, zumal durch den sehr süssen und wenig säuerlichen Geschmack und durch die hellere röthliche Farbe des Fruchtmarks zeigen sich mithin diese Tamarinden eben so eigenthümlich als auch von den ostindischen Tamarinden verschieden, und mögen sie daher auch wohl nur die von Martius etc. aufgeführten *trocknen* westindischen Tamarinden (angeblich mit Zucker verarbeitet) seyn.

Senna lenitiva. Im Jahresberichte für 1866 S. 154 habe ich über eine chemische Untersuchung der *Sennesblätter* von Rau berichtet, unter anderen mit dem Resultat, dass darin ein

Sennin vorkomme und dass dieser krystallisirbare Körper der purgirend wirkende Bestandtheil der Blätter seyn sollte. Es war vorauszusehen, dass Kubly, welcher die Sennesblätter ungefähr gleichzeitig chemisch studirt hatte und dabei zu völlig davon verschiedenen Resultaten gekommen war, wie ich in demselben Jahresberichte S. 148 mittheilte, jene Angaben von Rau einer experimentellen Nachprüfung unterziehen werde. Diese hat Kubly auch ausgeführt und das Resultat derselben nun in „Wittstein's Vierteljahresschrift XVII S. 21" mitgetheilt, woraus folgt, dass Rau einen argen Irrthum begangen haben muss, indem Kubly nach dem Verfahren desselben nicht das krystallisirbare Sennin bekam, sondern statt dessen *Schwefel* mit Spuren von einer bitter schmeckenden Substanz! — Mit dem im Jahresberichte für 1864 S. 113 und 1866 S. 148 aufgeführten

Sennapikrin haben Ludwig und Stütz ihre Untersuchung fortgesetzt und theilen sie in Nr. 45 der Apotheker-Zeitung von 1867 vorläufig die Erfahrung mit, dass das Sennapikrin mit dem Convolvulin (Jahresb. für 1854 S. 189) in nächster Beziehung stehe. Denn während das Convolvulin $=C^{62}H^{100}O^{32}$ und die daraus hervorgehende Convolvulinsäure $=C^{62}H^{100}O^{32}+3\dot{H}$ ist, fanden sie das Sennapikrin nach der Formel $C^{62}H^{100}O^{32}+2\dot{H}$ zusammengesetzt. Eine Fortsetzung ihrer Versuche wird angekündigt.

Bekanntlich werden die officinellen Sennesblätter noch immer mit Spiritus ausgezogen als

Folia Sennae Spiritu Vini extracta verlangt und soll dieses Ausziehen nach der Preuss. Pharmacopoe durch eine 2tägige Maceration mit der 4fachen Menge eines 90 bis 91 volumprocentigen

Alkohols, Auspressen und Trocknen geschehen, wiewohl sie nach bisherigen Versuchen (Jahrb. für 1857 S. 73 und für 1866 S. 153) nur ganz zwecklos dadurch vertheuert werden.

Nun aber hat sich bei diesen extrahirten Sennesblättern ein ungleiches, mehr oder weniger braunes, grünlichbraunes und ein kaum die Behandlung mit Spiritus ausweisendes Ansehen gezeigt und in Folge davon schon mehrere Male zwischen Apothekern eine unangenehme Erörterung darüber hervorgerufen, derentwegen dann Hager zum Schiedsrichter aufgefordert wurde, welcher die Ursache des verschiedenen Ansehens in einer ungleichen Behandlungsweise bei dem Ausziehen mit Alkohol und bei dem Auspressen gefunden zu haben angibt:

Geschieht das Maceriren bei + 10°, so zieht der Spiritus weniger braune extractive Stoffe aus, wie bei + 20° und müssen daher die bei + 20° macerirten etwas dunkler aussehen, als wenn das Maceriren bei + 10° geschah, namentlich wenn das Auspressen dann nur mit schwacher Kraft ausgeführt wurde und in Folge davon nachher eine grössere Menge der Tinctur auf der Oberfläche der Blätter eintrocknete und diese mit mehr Rückstand überziehen musste. Geschieht dagegen das Maceriren bei + 10° und werden die Blätter dann so scharf ausgepresst, dass sie fast trocken aus der Presse kommen, so müssen sie nach dem Austrocknen auch mehr grünlich als braun seyn (die ungleiche Farbe der extrahirten und getrockneten Blätter dürfte aber auch wohl noch andere Ursachen haben können, z. B. die durch das ungleiche Alter der Sennesblätter sowohl vor wie nach dem Ausziehen derselben mit Spiritus von selbst schon verschieden werdende Farben; die Anwendung des Alkohols in geringerer Menge, wie vorgeschrieben; das Ausziehen der Blätter mit einem schwächeren Alkohol; die Art, Stärke und Dauer des Trocknens etc.). Jedenfalls wählte Hager zur Beurtheilung der ihm vorgelegten Blätter den richtigsten und sichersten Weg, indem er einerlei Sennesblätter zum Theil vor und zum Theil nach der vorschriftsmässigen Behandlung mit Alkohol scharf austrocknete und beide zur völligen Erschöpfung 3 Mal nach einander in angemessener Weise mit Chloroform extrahirte, um dann nach der dadurch ausgezogenen Menge von Harz ein unbestreitbares Urtheil abgeben zu können, ob die Blätter regelrecht mit Spiritus ausgezogen worden seyen oder nicht, und dabei hat er gefunden, dass das Chloroform aus den alexandrinischen Sennesblättern 5 bis 7, aber nach dem gesetzlichen Behandeln mit Alkohol nur 2 bis 2,5 Procent Harz aufnimmt, durchschnittlich in letzterem Falle also nicht einmal halb so viel, aber hinreichend, um in streitigen Fällen ein Urtheil gehörig zu begründen.

Bowdichia virgilioides. Unter dem Namen *Alkornoko-Rinde aus Venezuela* hat Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 192) eine Rinde genauer untersucht und beschrieben, ohne weitere Nachweisung ihres Ursprungs und Bedeutung, die aber

nicht die officinelle Alkornoque-Rinde von der Bowdichia virgilioides seyn kann, weil sie in Betreff ihres anatomischen Bau's entschieden von einer Mimosee abstammt und ein Adstringens ist, und welche daher wegen des Namens für die officinelle Alkornoque-Rinde ausgegeben werden könnte, also als eine Verwechselung derselben zu betrachten ist.

Die Rinde bildet breite, fast flache, schwere und harte Stücke, die durch tief eindringende Borkebildung schalig zerklüftet sind. Die Rinde ist im Ganzen braunroth mit einem Stich in's Violette und mit einem sehr zähen fasrig-blätterigen Baste. Der Querschnitt zeigt eine sehr dichte und feine tangentiale sowohl wie radiale Streifung. Die Rinde schmeckt bitter und adstringirend.

Die Borke besteht aus Partieen der Innenrinde, die von Schichten aus Plattenkork und Steinzellen durchsetzt sind. Eine mächtige Lage der letzteren trennt sie von der noch nicht abgestorbenen Innenrinde, welche eine Zelle breite, häufig unterbrochene Markstrahlen und sehr entwickelte Basttrahlen besitzt, welche letzteren aus in radialer Richtung wechselnden, tangential sehr ausgedehnten und geordneten Bündeln von Bastzellen, Schichten von Parenchym und mächtigen Siebröhrensträngen zusammengesetzt werden. Die Bastzellen sind lang-spindelförmig, sehr enge (0,0152 bis 0,0176 Mm.), vollkommen verdickt mit einer in Wasser farblosen, aber durch Kalilauge sich gelb färbenden Membran; in ihrer Begleitung finden sich klinorhombische Kalkoxalat-Krystalle führende Fasern. Von den Siebröhren ist ein Theil zusammengefallen; ihre Wände bilden orangegelbe, parallel den Bastbündeln ziehende Stränge von orangegelber Farbe; eine Gruppe dagegen ist erweitert und mit einem homogenen, in Wasser löslichen Inhalt (Gummi?) versehen.

Als Inhalt tritt in den Parenchymzellen eine formlose, in Wasser feinkörnig zerfallende und sich dann lösende Masse auf. Eisensalzlösungen färben sie schön indigoblau, und Kalilauge löst sie mit brauner Farbe auf.

Caesalpinia Sappan etc. An dem von Bolley (Jahrb. für 1865 S. 42) characterisirten *Brasilin* hat Schönbein (Buchn. N. Repert. XVII, 390) noch einige Beobachtungen gemacht und mitgetheilt, welche die Angaben von Bolley darüber bestätigen, erweitern und klarer darstellen.

Das Brasilin wird bereits in der Fabrik von Geigy in Basel für den Handel bereitet und in Gestalt von honiggelben Krystallen abgegeben, die ein schwefelgelbes Pulver liefern und sich in absoluter Dunkelheit auch unverändert erhalten, während sie gegen Licht höchst empfindlich sind. Im Sonnenlichte hat sich ein Krystall davon schon in wenig Minuten deutlich morgenroth gefärbt, welche Farbe dann allmälig immer intensiver wird. Fein gepulvertes und auf Papier ausgebreitetes Brasilin färbt sich in der Sonne fast augenblicklich gelbroth. Zerstreutes Tageslicht bewirkt, jedoch langsamer, dieselbe Färbung. Die Röthung erfolgt nicht

bloss an der Oberfläche, sondern durch die ganze Masse des Brasilins hindurch, sowohl in festem Zustande, als auch unter Wasser, Aether, Benzin etc., und Schönbein wagt noch nicht zu entscheiden, ob sie in einer isomerischen Verwandlung (analog also wie das farblose Santonin im Lichte gelb wird) oder in einer Oxydation begründet ist.

Von Wasser wird das Brasilin nur wenig aufgelöst, die Lösung schmeckt deutlich süss, ist so gut wie farblos, und Säuren verändern sie nicht, aber durch Alkalien nimmt sie eine tiefrothe Farbe an, die mit Säuren in Gelb übergeht. Alkohol und Aether lösen das Brasilin etwas mehr auf und die gelbe Lösung darin wird bei Gegenwart von Sauerstoff durch Ammoniak nicht roth, wohl aber wenn man noch Wasser dazu setzt.

Die Lösung des Brasilins in Wasser färbt sich an der Luft bald röthlich, später gelbroth, und dann besitzt die Lösung die Eigenschaft, mit goldgelbem Lichte zu fluoresciren, um so stärker, je tiefer sich die Lösung färbt. Die noch farblose Lösung zeigt diese Fluorescenz noch nicht, und scheint dieselbe von einem aus dem Brasilin erzeugten Oxydationsproducte herzurühren, indem sie mit Hülfe von Ozoniden augenblicklich im stärksten Grade hervorgerufen werden kann, wenn man z. B. 100 Theile der noch farblosen Lösung des Brasilins mit 1 Theil Braunsteinpulver schüttelt und nach einigen Augenblicken davon wieder abfiltrirt. Dieselbe Eigenschaft wie Braunstein haben auch alle übrigen Ozonide und selbst Chinon, während Wasserstoffsuperoxyd diese Wirkung nicht ausübt, wenn man nicht ein wenig Platin hinzubringt. Durch den Einfluss der Ozonide wird die farblose Lösung des Brasilins nicht allein fluorescirend sondern auch tief roth gefärbt.

Diese mit Bleisuperoxyd hervorgerufene Fluorescenz des Brasilins ist von Hagenbach (am angef. O. S. 393) noch ausführlicher studirt worden.

Papilionaceae. Papilionaceen.

Myroxylum Pereirae. Ueber einen *Perubalsam*, welcher kürzlich auf den Berliner Markt gekommen ist und sehr billig angeboten wird, hat Hager (Centralhalle IX, 385) kennzeichnende Mittheilungen gemacht, woraus folgt, dass er ein sehr gelungenes Falsificat ist und daher in Apotheken nicht zulässig erscheint, wie ihn denn auch schon Parfümeure zurückweisen. Durch die folgenden Attribute kann er von echtem Perubalsam unterschieden werden:

Er ist flüssiger, riecht etwas verschieden und hat nur 1,12 bis 1,125 specif. Gewicht (der echte hat 1,14 bis 1,16). Ein Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichem Volumen erstarrt anfangs nur zu $^2/_3$, das restirende $^1/_3$ erstarrt erst langsam nachher. Mit Petroleumäther konnten daraus durch wiederholte Behandlungen nur 34 Procent (echter Balsam gibt 45 bis 50 Proc.) eines Cinnameins ausgezogen werden, welches dünnflüssiger und

gelblicher (wie vom echten Balsam) war, aber gleich wie das vom letztern mit Kalilauge nicht verseift werden konnte, und sich milchig von der Kalilauge wieder abschied, während sich dabei das vom echten Balsam meist ganz klar wieder absondert. Bei der Destillation verhielt sich dieser Balsam eben so, wie der echte. Eine Verfälschung mit Copaivabalsam liegt nicht vor, indem dieser darin nicht durch den Geruch zu erkennen war, so wie auch bei dessen Gegenwart der Petroleumäther daraus eine viel grössere Menge hätte ausziehen müssen.

Cyclopia genistoides Vent. Die Blätter dieser Sophoree sind in jüngster Zeit vom Cap, wo sie unter dem Namen *Honigthee* und *Birs-Thea* eine ausgedehnte Anwendung finden, in grösserer Masse nach England gekommen, von da aus allerwärts hin verbreitet und nun von Vogl (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 26) genauer botanisch beschrieben worden.

Diese Blätter sind jedoch unter dem Namen *Bush-Thea* angekommen, wenigstens verbreitet worden, dürfen damit aber nicht verwechselt werden, weil dieser Thee nach Gray (Jahresb. f. 1854, S. 74) die Blätter der Cyclopia latifolia DeC. betrifft, und eben so sind sie auch nicht mit den Blättern von der Leyssera tenella var. canescens DeC., welche unter dem Namen *Busjes-Thea* benutzt werden, zu verwechseln (Jahresb. für 1860, S. 86), aber vielleicht versteht man auf dem Cap unter dem Namen „Honig- und Birs-Thea“ auch die Blätter von der Cyclopia sessiliflora und anderen Cyclopia-Arten allein oder auch denen der C. genistoides beigemengt.

Die Blätter der Cyclopia genistoides sind nach Vogl 6 bis 9 Linien lang und 1 bis 1½ Zoll (soll wohl ebenfalls „Linien“ heissen, im welchen Falle sie nur mit den von mir acquirirten Blättern übereinstimmen würden) breit, länglich, oder verkehrt lanzettförmig, kurz zugespitzt, nach unten verschmälert, ganzrandig und mit umgerolltem Rande, dick, lederartig, nur mit hervortretendem Hauptnerv, brüchig, oberseits dunkelgrün und zum Theil braun, unterseits blasser und mit fein papillöser Cuticula. Nach beigemengten Astfragmenten sitzen die Blätter abwechselnd und mittelst eines sehr kleinen Blattstielpolsters zu 3 an denselben. Beigemengt sind ferner röthlich- oder schwarzbraune gefurchte Stengelstücke und mehr oder weniger unverletzte, 5 Linien lange und hellgelbe Schmetterlingsblüthen. Die Blätter schmecken etwas bitter und deutlich adstringirend, und riechen schwach aromatisch. Ein Aufguss mit Wasser riecht schwach lieblich aromatisch und schmeckt mit einem Zusatz von Milch und Zucker sehr angenehm.

Die Oberhaut ist aus polygonalen dickwandigen und von Porenkanälen durchbrochenen Zellen zusammengesetzt, welche von einer mächtigen Cuticula überzogen sind. Die Epidermis der Oberseite besitzt keine Spaltöffnungen, ihre Zellen sind bedeutend grösser, wie die auf der Unterseite, welche zahlreiche und etwas vertieft liegende Stomata enthält. Unter den beiden Oberhautplat-

ten folgt eine Schicht von 2 bis 3 Lagen senkrecht zur Epidermis gestreckter, kurz walzenförmiger dünnwandiger Zellen, welche einen zum Theil grünen, zum Theil rothbraunen formlosen Inhalt mit eingebetteten kleinen Stärkekörnchen führen. Die Mitte der Blätter nimmt ein lockeres und lückiges Gewebe aus weiten rundlichen oder unregelmässigen farblosen Zellen ein, in welchem die Gefässbündel verlaufen. Diese bestehen in den feineren Nerven aus einigen sehr engen Spiralgefässen oder Spiralzellen und dünnwandigen langen Cylinderzellen. Im Mittelnerven sind die Gefässe weiter und von einem starken Bündel verholzter bastartiger Fasern begleitet.

Wasser löst schon in der Kälte einen Theil des Zellen-Inhalts mit grünlichgelber Färbung. Heisser Alkohol löst den unter Wasser in den Oberhautzellen gelblich erscheinenden feinkörnigen Inhalt fast vollkommen auf. Eisenchloridlösung färbt die braunen Inhaltsmassen der unter der Oberhaut liegenden Zellen tief blau; Kalilauge löst sie mit schön gelber Farbe und nach dem Erwärmen bleiben in diesen Zellen feinkörnige rothbraune Reste, so wie kleine gelbe Oeltröpfchen zurück. Längeres Kochen mit Kalilauge bewirkt Lösung der Cuticula und der Verdickungsschichten der Oberhautzellen.

Indigofera tintoria. Im Jahresberichte für 1865 S. 76 habe ich die Resultate der Versuche mitgetheilt, welche Erdmann u. Frisch und sowie Ullgren über die Werthbestimmung des *Indigos* angestellt hatten, woraus folgte, dass die sogenannten Oxydationsproben kein constantes und daher sicher anwendbares Resultat lieferten, und der Letztere deshalb die Verwandlung des Indigblaus in Isatin durch Kaliumeisencyanid etc. prüfte und zweckmässiger fand.

Leuchs (Journal für pract. Chem. CV, 107) hat diese Angaben einer experimentellen Prüfung unterworfen, und es hat sich dabei herausgestellt, dass die Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch oxydirende Flüssigkeiten stets nahezu übereinstimmende Resultate liefern kann und den Vorzug hat, dass sie auch Nichtchemiker auszuführen im Stande sind.

Führt man den Indigo durch Vitriol und Kalkmilch in Indigweiss-Kalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Lösung davon ab und lässt man denselben in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak laufen, so findet sofort völliges Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblaus entsprechenden Menge von Eisenoxyd zu Eisenoxydul, welches letztere nach dem Abfiltriren des Indigblaus nach einer der bekannten Methoden, z. B. durch $^1/_{10}$ chromsaure Kaliauflösung gemessen werden kann.

Die Reduction des Indigo's durch Kalk und Eisenvitriol zieht Leuchs der durch Kalilauge und Traubenzucker vor, weil nach jener die genauesten Zahlen erhalten werden.

Zum Belege hat Leuchs mehrere Bestimmungen in dieser Art ganz speciell dargestellt, und damit auch nachgewiesen, dass proportionale Mengen Indigweiss auch proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Mimoseae. Mimoseen.

Acacia vera etc. In Folge auffälliger Verhältnisse beim Gebrauch untersuchte Hager (Centralhalle IX, 93) eine nicht sehr billige Sorte von *Arabischem Gummi* und fand, dass demselben *Dextrin* untergeschoben worden war.

Diese Substitution dürfte wegen der grossen Aehnlichkeit wohl schon mehr vorgekommen, aber ganz arglos unbeachtet geblieben seyn, und wird daher in der Folge ernstlich danach gefahndet werden müssen.

Das fragliche Gummi bestand aus linsengrossen, klaren und gelblichweissen Stücken, gab mit Wasser eine sehr trübe und ungleich stärker, wie die Stücke selbst, gefärbte Lösung, welche, gleichwie die damit bereitete Tinte, in wenig Tagen schimmelte. Die Lösung drehte die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts und da eine Lösung von arabischem Gummi nach Links dreht, so war schon dadurch das Dextrin als Substitution für Gummi erkannt.

Da nun aber das zur Prüfung dieser Eigenschaft erforderliche Instrument nur vereinzelt zu Gebote steht, so bemühte sich Hager, eine allerwärts mögliche Unterscheidung zu ermitteln, und er glaubt sie in dem ungleichen Verhalten gegen molybdänsaures Ammoniak und gegen eine alkalische Kupferlösung gefunden zu haben, welche letztere auf die Weise dazu hergestellt wird, dass man 1 Theil Kupfervitriol und 5 Theile Tartarus natronatus in Wasser löst, beide vermischt und so viel Kalilauge dazu setzt, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden.

Löst man nun 1 Theil des fraglichen Gummis in 15 Theilen Wasser auf, versetzt 3 bis 4 Cub.-Centimeter von einer solchen Lösung mit 2 Tropfen einer 25procentigen Salpetersäure und 3 bis 4 Centigrammen molybdänsaurem Ammoniak und kocht die Mischung unter sanftem Schütteln in einer Probirröhre bis 2 Minuten lang, so färbt sich dieselbe von dem gewöhnlich nicht Traubenzucker-freien Dextrin dunkelblau, und die von Gummi Cerasorum nur hellblau, während die von Gummi arabicum nur einen bläulichen Schimmer bekommt, der beim Gummi Senegal noch schwächer ist, und gegen das Licht betrachtet erscheint die gekochte Flüssigkeit in der dickeren Schicht gelblich in einer dünnen dagegen bläulich.

Versetzt man ferner die Lösung des fraglichen Gummi's in 15 Theilen Wasser mit einer angemessenen Menge von der alkalischen Kupferlösung und stellt man die Mischung ohne Erhitzen kalt bei Seite, so kann sie von Gummi arabicum und Cerasorum bis 12 Stunden lang stehen, ehe eine Abscheidung von Kupferoxydul darin bemerkt wird, während diese Abscheidung in der von Dextrin, welches gewöhnlich nicht frei von Traubenzucker ist,

schon nach 1 Stunde begonnen hat. (Nach Kemper — Jahresb. für 1863, S. 152 — hat aber auch reines Dextrin diese reducirende Wirkung auf Kupferoxyd).

Die Unterscheidung zwischen Gummi und Dextrin dürfte man aber auch wohl durch das ungleiche Verhalten derselben gegen verdünnte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure und gegen eine durch Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure klar gemachte Lösung von Eiweiss aus Hühnereiern erreichen können. Digerirt man nämlich Dextrin mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es bekanntlich mit grosser Leichtigkeit rasch in Traubenzucker über, während Gummi (Jahresb. für 1861, S. 168) dabei nur schwierig einen ganz anderen Zucker hervorbringt. Erhitzt man ferner 1 Theil Dextrin mit 5 bis 6 Theilen Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht, so enthält die Flüssigkeit nach vollendeter Reaction eine grosse Menge von Oxalsäure, welche dann durch Verdunsten daraus krystallisirt erhalten werden kann, während Gummi unter denselben Umständen, gleichwie der Milchzucker, reichlich Schleimsäure erzeugt, die sich dann langsam von selbst aus der Flüssigkeit als ein undeutliches und in Alkohol unlösliches Krystallpulver absetzt. Versetzt man endlich (Jahresb. für 1863, S. 152) eine durch Säure klar gemachte Lösung von Hühner-Eiweiss mit einer Lösung von Dextrin oder von Gummi, so erzeugt sich in beiden Fällen ein reichlicher weisser Niederschlag, der sich aber nicht wieder auflöst, wenn man Dextrin in Händen hat und dessen Lösung im Ueberschuss zufügt, dagegen leicht und völlig wieder löst, wenn man Gummi vor sich hat und dessen Lösung im Ueberschuss zufügt, zu einer Flüssigkeit, die beim Erhitzen coagulirt, und es ist klar, dass man auf diese letztere Weise auch ein Gemisch von Gummi und Dextrin gut scheiden, nachweisen und vielleicht auch quantitativ bestimmen kann, so dass sie wohl vor allem berücksichtigt und angewandt zu werden verdient.

Inzwischen behauptet Roussin (Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 251), dass die angesäuerte Eiweisslösung weder Gummi noch Dextrin characterisire, weil sie mit allen organischen Substanzen, wofern dieselben nur Kalksalze enthielten, dasselbe Verhalten zeige. Dagegen bezeichnet er eine neutrale Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem Eisenoxyd als Reagentien, womit man Gummi und Dextrin sowohl sicher unterscheiden, als auch Gemenge davon trennen und selbst quantitativ bestimmen könne.

Es ist schon lange bekannt, dass die erwähnten Eisenlösungen in der Lösung von Gummi einen gelblichen und sehr voluminösen Niederschlag hervorbringen, der eine Verbindung von Gummi mit Eisenoxyd ist, während Dextrin, Rohrzucker und Traubenzucker dadurch nicht gefüllt werden und, nachdem Roussin durch Versuche ermittelt hatte, wie man jene Fällung des Gummi's durch Alkohol vollständig und gut abfiltrirbar machen kann, hat er darauf das folgende Verfahren gegründet:

Man löst 1 Gramm des zu prüfenden Gummi's in 10 Cubic-Centimeter Wasser, setzt der Reihe nach 10 Cub.-Centimeter 56-

procentigen Alkohol, 4 Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung (welche 1,126 spec. Gewicht hat und 26 Proc. Eisenchlorid enthält) und einige Decigrammen fein geriebene Kreide hinzu, verschliesst das Gefäss, schüttelt tüchtig durcheinander, öffnet das Gefäss, um etwas frei gewordene Kohlensäure entweichen zu lassen, stellt 3 bis 4 Minuten lang ruhig und filtrirt. Hatte man es nun mit blossem Gummi zu thun, so enthält die ablaufende Mutterlauge nur ein wenig Chlorcalcium (das Gummi ist somit vollständig mit Eisenoxyd zu einem unlöslichen Körper in Verbindung getreten); war die zu prüfende Substanz aber Dextrin, so erfolgt kein Niederschlag, und hatte man ein Gemisch von Gummi und Dextrin, so ist das letztere in dem Filtrat enthalten und kann daraus mit 90procentigem Alkohol ausgefüllt und bestimmt werden. Der Zusatz von Kreide sättigt die bei der Fällung aus dem Eisenchlorid entstehende freie Salzsäure, weil diese sonst von dem Gummi-Eisenoxyd etwas zersetzen und aufgelöst behalten würde, und der Zusatz von Alkohol bewirkt eine bessere Absonderung des voluminösen Gummi-Eisenoxyds.

Bei einer solchen quantitativen Bestimmung muss natürlich das Gummi-Eisenoxyd auf dem Filtrum mit 56procentigem Alkohol gut nachgewaschen, dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und aus dieser Lösung das frei gewordene Gummi mit starkem Alkohol ausgefällt (wobei Eisenchlorid gelöst bleibt), mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen werden, während man die alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche beim Nachwaschen des Gummi-Eisenoxyd's erhalten wurden, der Lauge zufügt, woraus das Dextrin mit 90procentigem Alkohol auszufällen ist, um dieses ebenfalls damit zu waschen, zu trocknen und zu wägen.

Acacia Catechu. Die *Catechusäure* ist von Löwe (Journal für pract. Chem. CV, 33) auf's Neue in Betreff ihrer völligen Reindarstellung aus Catechu, ihrer chemischen Constitution und ihrer genetischen Beziehungen zur Catechugerbsäure, Brenzcatechusäure und zum Catechuretin (Jahresb. für 1864, S. 118 u. 1865, S. 58) studirt worden.

Zu ihrer Darstellung wurde das Catechu zerrieben, bis zur Erschöpfung wiederholt mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand abtropfen gelassen, ausgepresst, nun in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung noch heiss filtrirt und in einer verschlossenen Flasche zum Abkühlen und Krystallisiren ruhig gestellt. Der nach mehrtägigem Stehen erzeugte bräunliche krystallinische Bodensatz wurde durch Abhebern von der Mutterlauge befreit, mit neuem Wasser wieder bis zur völligen Lösung erhitzt, diese Lösung mit ein wenig Essigsäure und darauf mit Bleizucker im Ueberschuss versetzt, noch so lange auf dem Wasserbade heiss erhalten, bis sich der Niederschlag leicht von der gelblichen Flüssigkeit absonderte, dieser Niederschlag nun abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde noch heiss das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Kolben mit einem Uhrglase be-

deckt, im Wasserbade noch eine Zeitlang erhitzt, die fast farblose Flüssigkeit von dem Schwefelblei noch heiss ab- und in einen Kolben filtrirt, dieser luftdicht verschlossen und zum Abkühlen und Krystallisiren ruhig gestellt. Nach mehreren Tagen hatte sich dann die Catechusäure in weissen und perlmutterglänzenden Schuppen daraus abgesetzt. Sie wurde nun durch ein mit Wasser und etwas Essigsäure ausgewaschenes Filtrum abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und darauf noch 2 Mal auf dieselbe Art, immer unter Zusatz von 1 Tropfen Essigsäure, aus reinem Wasser unter Verschluss umkrystallisirt. Die in dieser Art rein dargestellte

Catechusäure bildet, nachdem man sie abfiltrirt und zwischen Löschpapier gepresst hat, noch feucht eine völlig weisse und verfilzte Masse, welche, unter einem Mikroskope besehen, aus concentrisch gelagerten Nadeln besteht, und welche im Exsiccator neben oder über Schwefelsäure zu einer weissen, erdigen Masse austrocknet. Mit Wasser vermischt zerfällt dieselbe wieder zu einem weissen krystallinischen Brei, der das ganze zugesetzte Wasser aufsaugt. Kaustisches Kali und Natron lösen die Catechusäure leicht und farblos auf, aber bald nachher färbt sich die Lösung in Berührung mit der Luft unter Bildung von bräunlichen Streifen immer intensiver gelb und zuletzt gelbroth. Bei Neutralisation mit Essigsäure färbt sich die Lösung leichter gelb und gibt mit Leimlösung eine bräunliche, klebende Ausscheidung. Eine klare Lösung der Catechusäure in Wasser gibt folgende Reactionen:

Eisenchlorid färbt sie chromoxydgrün, worauf später ein bräunlicher Niederschlag folgt.

Eisenchlorid und *essigsaures Natron* zugleich färben sie indigoblau, worauf nachher ein schwärzlicher Niederschlag folgt.

Quecksilberchlorid bewirkt eine milchweisse, lange suspendirt bleibende Fällung, welche von Salzsäure leicht wieder aufgelöst wird.

Essigsaures Kupferoxyd färbt die Lösung nur schwach braun oder braunroth, und nach kurzer Zeit erfolgt ein brauner flockiger Niederschlag.

Essigsaures Zinkoxyd bringt selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd zeigt anfangs keine Reaction, scheidet aber später reducirtes Silber ab.

Saures chromsaures Kali bringt bald einen rothgelben Niederschlag hervor.

Kaliumeisencyanür, *Kaliumeisencyanid*, *Leimlösung*, *organische Basen* und *Brechweinstein* bewirken keine sichtbare Reaction.

Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt eine weisse, flockige, allmälig citronengelb werdende Fällung, welche noch weiss sich leicht und ohne Farbe in wenig Essigsäure auflöst (worauf die oben bei der Bereitung der Catechusäure angeführte Anwendung von Essigsäure beruht), weshalb eine mit Essigsäure versetzte Lösung der Catechusäure in Wasser durch Bleizucker nicht gefällt wird. Beim Waschen mit Wasser wird der Niederschlag mit Bleizucker lederbraun.

Die zahlreichen Analysen dieser Catechusäure haben Resultate ergeben, nach welchen ihre Zusammensetzung mit der Formel $C^{32}H^{28}O^{12} + \dot{H}$ ausgedrückt werden muss. Das 2,893 Proc. betragende Wasseratom geht erst bei + 160° daraus weg.

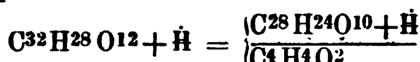
In trockner Form verändert sich die Catechusäure an der Luft wenig, aber in ihrer Auflösung mit Wasser färbt sie sich, wie schon lange bekannt, besonders unter Mitwirkung von Licht, bald gelb, und in dem Maasse wie diese Färbung allmälig immer intensiver wird, bekommt die Flüssigkeit auch die Eigenschaft, durch Leim gefällt zu werden (wahrscheinlich weil dabei aus der Catechusäure die Catechugerbsäure hervorgeht). Kocht man die Lösung mit einem Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, sey es beim Abschluss oder beim Zutritt der Luft, so scheidet sich dabei bekanntlich das

Catechuretin ab in Gestalt eines zimmetfarbigen Pulvers, welches sich unter einem Mikroskop aus hellgelben Kügelchen bestehend zeigt.

Bei der Bildung desselben erzeugt sich kein Zucker, dafür aber Catechugerbsäure und andere noch nicht verfolgte Körper.

Das Catechuretin ist luftbeständig, erfährt bei + 100° noch keine Veränderung, aber Kali- und Natronlauge verwandeln es in ein rothbraunes oder violettbraunes Pulver, welches sich weder in Alkohol und Wasser, noch in der kalten alkalischen Flüssigkeit auflöst, und welches unter einem Mikroskop als ein Haufwerk von granatrothen Kügelchen erscheint.

Bei der Analyse wurde das Catechuretin nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{10} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, und seine Entstehung erfolgt also nach



$$C^{32}H^{28}O^{12} + \dot{H} = \begin{cases} C^{28}H^{24}O^{10} + \dot{H} \\ C^{4}H^{4}O^{2} \end{cases}$$

durch Spaltung der Catechusäure in Catechuretin und in den Atomcomplex $C^4H^4O^2$, woraus dann weiter die in das Flüssigkeit bleibenden Körper erzeugt werden, und betrachtet daher Löwe die Catechusäure als das primitive Erzeugniss der das Catechu liefernden Bäume, aus dem sich nachher die organischen Körper (namentlich die Catechugerbsäure) allmälig entwickeln, welche wir in dem Catechu mit der restirenden Catechusäure gemengt antreffen, und deren Genesis und Bedeutung Löwe weiter zu verfolgen verspricht. Uebrigens hat Löwe, gleichwie seine Vorgänger, gefunden, dass die Catechusäure in den verschiedenen Sorten von Catechu völlig gleich beschaffen ist und dass sie nur nach ungleichen Quantitäten darin vorkommt.

Diese Resultate weichen von denen von Kraut & von Delden (Jahresb. für 1864, S. 118) so wie von Hlasiwetz & Malin (das. für 1865, S. 78) insbesondere wesentlich dadurch ab, dass nach diesen Chemikern das Catechuretin aus der Catechusäure bloss durch Austritt von Wasser entstehen sollte.

In einer zweiten Abhandlung sucht nun Löwe (Journal für

pract. Chemie CV, 75—97) nachzuweisen, dass die *Catechusäure* wirklich das primitive Erzeugniss der *Catechu-Acacia* ist, woraus dann theils während der Vegetation und theils bei der Bereitung des Catechu die Körper hervorgehen, welche in dieser Drogue nach schwankenden relativen Verhältnissen mit einander gemengt schon erkannt und überhaupt anzutreffen sind.

Um den genetischen Zusammenhang der von ihm in dem Catechu gefundenen und genau studirten Körper von vorn herein zu überblicken, stelle ich dieselben hier übersichtlich zusammen:

Catechusäure	=	$C^{32}H^{28}O^{12}+HO$
Catechugerbsäure	=	$C^{30}H^{28}O^{12}$
Catechuretin	=	$C^{28}H^{24}O^{10}$
Catechuretinhydrat	=	$C^{28}H^{28}O^{12}$
Oxycatechuretin	=	$C^{28}H^{24}O^{12}$
Mimotannihydroretin	=	$C^{26}H^{24}O^{10}$
Mimotanniretin	=	$C^{26}H^{20}O^{10}+HO$
Japoninsäure	=	$C^{24}H^{24}O^{10}$.

Um diese Körper aus dem Catechu der Reihe nach zu isoliren, wurde dasselbe zunächst in einfachere Gruppen getheilt, und zwar durch folgende Behandlung:

Das zerriebene Catechu wurde mit kaltem Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt, die von der dabei ungelöst bleibenden Catechusäure (S. das vorhergehende Referat) und fremden Beimischungen abgeschiedenen, vermischten und filtrirten Auszüge verdunstet, der Rüchstand (Catechuextract) scharf ausgetrocknet, zerrieben und durch wiederholtes Behandeln mit starkem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen und der ungelöste Rückstand abfiltrirt und mit A bezeichnet. Die vermischten und filtrirten Alkoholauszüge wurden zur Ausfällung von Kalk mit etwas durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit verschlossen mehrere Stunden lang ruhig gestellt, dann die überschüssige Schwefelsäure durch Schütteln mit kohlensaurem Bleioxyd gebunden, nun filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und der Alkohol vollständig daraus abdestillirt, wobei ein rothbrauner, träge fliessender Rückstand blieb. Dieser wurde mit heissem Wasser übergossen und längere Zeit unter Abschluss der Luft erhitzt, wobei sich eine rothbraune, harzige und zusammenballende Ausscheidung erzeugte, von der beim Erkalten noch mehr nachfiel, und welche dann durch ein mit Essigsäure enthaltendem Wasser ausgewaschenes Filtrum von der rothbraunen Flüssigkeit abfiltrirt wurde.

Diese rothbraune Flüssigkeit wurde wieder verdunstet, der spröde Rückstand zerrieben, das Pulver in der Wärme mit kleinen Portionen 90procentigen Alkohol nach einander versetzt, bis es sich gerade zu einer rothbraunen, syrupförmigen Flüssigkeit wieder aufgelöst hatte, und mehr Alkohol ist dabei zu vermeiden. Diese Lösung wurde dann nach völligem Erkalten unter Umschütteln so lange mit immer mehr wasserfreiem Aether versetzt, bis sich darin kein ledergelber flockiger Niederschlag B mehr erzeugte; bei

einem zu grossen Zusatz von Aether würde sich auch etwas Catechugerbsäure mit abscheiden. Der so erzeugte voluminöse Niederschlag sinkt allmälig zusammen und backt dann auf dem Boden und den Seitenwänden des Gefässes so fest an, dass die darüber geklärte Flüssigkeit leicht abgegossen oder, wenn nöthig, abfiltrirt werden kann. Die ätherhaltige Flüssigkeit wird nun zur Gewinnung der

Catechugerbsäure durch Destillation von Aether befreit und der rothgelbe, klare und syrupförmige Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure oder im Vacuo beim Ausschluss des Lichtes völlig austrocknen gelassen, wobei eine rothgelbe, gesprungene, glänzende und sich leicht vom Glase ablösende Masse zurückbleibt, die man mit nicht zu viel Wasser übergiesst und sich damit verflüssigen lässt. Sie löst sich anfangs klar auf, aber innerhalb einiger Stunden setzt sich noch viel krystallisirte Catechusäure ab, die man durch ein mit Essigsäure enthaltendem Wasser ausgewaschenes Filtrum abfiltrirt, und welche man dann durch Waschen mit Wasser völlig weiss und seideglänzend gewinnen kann. Das Filtrat davon schüttelt man 1 bis 2 Mal mit Aether, um damit noch restirende Catechusäure auszuziehen, wobei auch etwas Catechugerbsäure von dem Aether aufgenommen wird. Die von der Aetherlösung mechanisch geschiedene Wasserlösung wird filtrirt, durch gelindes Erwärmen in einer Schale völlig von Aether befreit, und nun wieder im Exsiccator zur Trockne gebracht. Der Rückstand ist dann die Catechugerbsäure, zu deren Isolirung aus dem Catechu Löwe auch noch kürzere Methoden angibt, wenn es sich bloss um ihre Darstellung und nicht um eine Analyse des Catechu's handelt, deren eine hier noch Platz finden möge:

Man bereitet, wie oben angeführt, das Catechuextract, zieht dieses mit starkem Alkohol aus, filtrirt, befreit das Filtrat durch Destillation von Alkohol bis nahe zur Syrupconsistenz, lässt erkalten, fällt mit Aether und behandelt die aetherhaltige Flüssigkeit in derselben Art, wie hier angegeben worden ist.

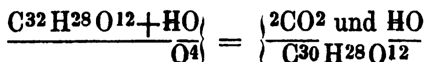
Die Catechugerbsäure hat folgende Eigenschaften: Sie bildet nach dem Austrocknen im Exsiccator eine rothgelbe, glänzende, gesprungene, durchsichtige und gummiartige Masse, ist sehr leicht zu einem röthlich weissen feinen Pulver zerreibbar. Die Stücke backen nach dem Befeuchten mit Wasser zusammen und lösen sich dann langsam in mehr Wasser mit hellgelber und in weniger Wasser mit röthlich gelber Farbe völlig klar auf. Die Lösung reagirt sauer und wirkt (schmeckt?) zusammenziehend. Im wasserfreien Aether ist sie wenig löslich, dagegen reichlich in einer Mischung von Aether mit wenig Alkohol. Die Lösung in Wasser gibt, wenn sie concentrirt ist, mit *Leimlösung* eine coagulirte Mischung, wenn sie verdünnt ist, dagegen eine weisse Fällung, die allmälig zu einer gelblichen klebenden Masse zusammenballt. *Brechweinstein* gibt in einer verdünnten Lösung erst nach längerem Stehen einen deutlichen Niederschlag, in einer concentrirten Lösung dagegen sogleich eine Trübung und nach kurzer Zeit ein sich absetzendes hellgelbes Pulver. *Organische Basen* bilden in

der Lösung milchweisse, flockige Ausscheidungen. *Eisenchlorid* bewirkt einen grünlich braunen, olivenfarbigen Niederschlag, der durch Salzsäure ohne Lösung ledergelb wird. Eine Mischung von *Eisenchlorid* und *essigsaurem Natron* erzeugt eine graublaue, allmälig sich schwärzende flockige Fällung. *Essigsaures Kupferoxyd* gibt einen lederfarbigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. *Essigsaures Zinkoxyd* fällt gelblich weiss und der Niederschlag löst sich in Essigsäure. *Salpetersaures Silberoxyd* trübt nicht, aber nachher wird die Flüssigkeit dunkel gefärbt mit Abscheidung von metallischem Silber. *Kalibichromat* gibt einen braunrothen Niederschlag. *Essigsaurer Kalk*, *essigsaurer Baryt* und *Quecksilberchlorid* reagiren nicht bemerkbar. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* gibt einen weissen, rasch grau werdenden Niederschlag. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt einen weissen, an der Luft sich röthlich färbenden Niederschlag, der sich in viel Essigsäure auflöst. *Platinchlorid* erzeugt nur langsam einen gelben Niederschlag, der nachher dunkler und harzig wird. *Goldchlorid* gibt eine rothbraune Fällung, auf welche rasch eine Ausscheidung von metallischem Gold erfolgt. *Salzsäure* scheidet aus einer mässig concentrirten Lösung gelbliche Flocken ab. Mit concentrirter Schwefelsäure ballt die feste Säure harzartig zusammen, und beim Umrühren löst sie sich darin mit gelbrother Farbe auf, worauf die Feuchtigkeit der Luft allmälig ein gelbliches Pulver abscheidet. *Kaustisches Kali* und *Natron* färben die Lösung gelbroth, worauf beim Zutritt der Luft braunrothe Streifen in der Mischung entstehen und dieselbe beim Umrühren mehr purpurroth, später aber wieder gelbroth wird. *Ammoniakliquor* färbt die Lösung wenig dunkler und erst nach langem Stehen röthlich. Feste Catechugerbsäure backt in Ammoniakliquor zusammen und löst sich dann mit hellgelber Farbe auf, und lässt man diese Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure austrochnen, so erhält man eine rothbraune gesprungene Masse, welche sich leicht in Wasser löst und dann nicht mehr durch Leim gefällt wird.

Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft schmilzt die Catechugerbsäure zu einem rothbraunen Liquidum, welches sich dann unter Entwickelung von Wasserdämpfen verdickt, aufbläht und dabei ein gelbliches und beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Liquidum liefert, welches vielleicht Brenzcatechin ist. Geschieht der Versuch in einer Glasröhre, so condensiren sich oben in derselben prismatische Krystalle.

Durch Trocknen bei +100° erfährt die Catechugerbsäure keine Veränderung und so getrocknet gab sie bei mehreren Elementaranalysen Resultate, welche unter sich und mit der dafür berechneten Formel = $C^{30}H^{28}O^{12}$ gut übereinstimmen. Die Säure aus Bombay-Catechu und aus Gambir gab gleiche Resultate.

Nach diesem Resultat folgert nun Löwe, dass die Catechugerbsäure aus der Catechusäure zufolge der Gleichung:



$$\left.\frac{C^{32}H^{28}O^{12}+HO}{O^{4}}\right\} = \left\{\frac{2CO^{2}\text{ und }HO}{C^{30}H^{28}O^{12}}\right.$$

durch Abscheidung des Wasseratoms und Oxydation von 2 Atomen Kohlenstoff mit 4 Atomen Sauerstoff zu Kohlensäure hervorgehe.

Kocht man eine Lösung der Catechugerbsäure mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich daraus ein dunkelbrauner, harzähnlich zusammenbackender Körper ab, der nach dem Erkalten sehr spröde ist, sich leicht zerreiben lässt, leicht in Alkohol löst, auch von Kalilauge mit brauner Farbe aufgenommen und durch Essigsäure als Gallert daraus wieder gefällt wird, und welcher bei der Analyse nach der Formel $C^{26}H^{24}O^{10}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Die Zusammensetzung stimmt mit der des oben angeführten *Mimotannihydroretin* überein, aber es wird erst weiter unten gesagt, dass er es auch wirklich ist. Vielleicht sollte hier nur die Entstehungsweise aus der Catechugerbsäure vorgelegt werden, aus welcher er also einfach durch Austritt von $C^4H^4O^2$ erzeugt wird. Aus diesem Complex entsteht aber beim Austritt kein Zucker, und was daraus entsteht, ist nicht weiter verfolgt worden.

An der Luft zeigt sich die reine Catechugerbsäure sehr stabil, auch bleibt ihre Lösung in Wasser an der Luft klar und wechselt auch ihre Farbe nicht. Ist die Säure aber nicht völlig rein, so färbt sich die Lösung und setzt, wenn sie verdünnt ist, einen hellgelben Niederschlag ab, wenn sie concentrirt ist, erst auf Zusatz von Wasser. Etwas Kali oder Kalk begünstigt diese Ausscheidung. Nach dem Trochnen bildet er braunrothe und trübe Stücke, welche zerrieben ein röthliches Pulver geben, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und nicht in Aether lösen. Aus einer concentrirten Lösung scheiden Salzsäure und Schwefelsäure eine braunrothe, lange zähe und klebend bleibende Masse ab, die allmälig kastanienbraun, hart, spröde und glänzend wird, und welche mit Wasser langsam wieder eine Lösung bilden, die durch Eisenchlorid grünlich und durch essigsaures Eisenoxyd blauschwarz gefällt wird.

Dieser Körper wurde nach der Formel $C^{28}H^{26}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden, zufolge welcher er das oben angeführte *Catechuretinhydrat* repräsentirt, was aber nicht bestimmt ausgesprochen wird, sondern Löwe bemerkt darüber nur, dass er in dem Catechu reichlich vorkomme und das nächste Spaltungsproduct der Catechugerbsäure zu seyn scheine, entstanden daraus, wie leicht einzusehen, durch Verlust von C^2H^4. Nachher wird dieser Körper noch einmal vorkommen.

Die Catechugerbsäure verwandelt thierische Haut in festes Leder und nimmt dabei 1 Theil derselben 1,14 Theile von dieser Gerbsäure auf.

Die oben angeführte, durch Aether abgeschiedene und mit B bezeichnete Ausscheidung wurde mit Aether gewaschen, der anhängende Aether davon abgedunstet, in Alkohol gelöst und nochmals durch Aether ausgefällt, dann mit vielem Wasser ausgekocht, das Ungelöste abfiltrirt und nachgewaschen, und nun die *Lösung* und dieses *Ungelöste* besonders untersucht.

Die *Lösung* war gelbbraun und schied allmälig röthlich gelbe Flocken ab, die sich nach dem Abwaschen mit Wasser in 90pro-

centigem Alkohol mit gelbrother Farbe lösten und dann bei langsamem Verdunsten einen gummiartigen und gelbrothen Körper lieferten, der sich nur weniger leicht in Wasser löste. Kali färbte die Lösung beim Zutritt der Luft violett, und löste auch den festen Körper mit hochrother bis braunrother Farbe auf. Bei der Analyse wurde er nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden, wonach er das oben angeführte *Oxycatechuretin* als Bestandtheil des Catechus repräsentirt.

Das *Ungelöste* löste sich bei wiederholter Behandlung mit vielem siedendem 90procentigem Alkohol auch wieder nur theilweise auf. Die *Abkochungen* waren gelbroth gefärbt und der *Rückstand* braun und gallertartig.

Beim Verdunsten der *Abkochungen* blieb ein gummiartiger Körper zurück, der ein caffeebraunes oder braunrothes Pulver gab, und bei der Analyse nach der Formel $C^{28}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Er repräsentirt mithin das *Catechuretinhydrat* hier als natürlichen Bestandtheil des Catechus. Dieser Körper gibt mit ätzendem und kohlensaurem Kali eine rothe Lösung, die sich allmälig mehr braun färbt und dann beim Verdunsten eine tiefrothe Gallert zurücklässt. — Dasselbe scheint die *Rubinsäure* (Rufocatechusäure) von Svanberg zu betreffen.

Der in dem Alkohol unlösliche *Rückstand* stellt nach dem Trocknen eine feste, harzähnliche, kastanienbraune und leicht zerreibliche Masse vor, deren Zusammensetzung = $C^{24}H^{24}O^{10}$ gefunden wurde, und welche also die oben mit aufgestellte *Japoninsäure* als natürlichen Bestandtheil des Catechus betrifft.

Der oben mit A bezeichnete Rüchstand, welcher beim Behandeln des Catechuextracts mit Alkohol zurückblieb, wurde mit Schwefelsäure-haltigem Alkohol übergossen und häufig geschüttelt, bis das davon Ungelöste (meist Salze von Kalk und Alkali) eine gelblich weisse Farbe zeigte, die tief braunrothe Lösung nun davon abfiltrirt, mit neutralem kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt, dass entstandene schwefelsaure Bleioxyd und überschüssige kohlensaure Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und der Alkohol davon abdestillirt. Der nun gebliebene Rückstand war in kaltem Wasser fast unlöslich, löste sich aber beim langen und wiederholten Kochen mit vielem Wasser theilweise darin auf, und wurde nun die *Lösung* und der *Rückstand* besonders untersucht:

Die gelbbraune, jedesmal noch heiss abfiltrirte *Lösung* schied in einem verschlossenen Kolben allmälig gelbweisse Flocken in reichlicher Menge ab, welche dann abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie lösten sich nun leicht in 90procentigem Alkohol und gaben dann beim Verdunsten dieser Lösung einen gummiähnlichen glänzenden Rückstand, der zerrieben ein caffeebraunes Pulver darstellte, welches bei der Analyse nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden wurde und hier noch einmal als das oben schon angeführte *Oxycatechuretin* auftritt.

Der bei dem Kochen mit Wasser gebliebene *Rückstand* war dunkelbraun, mit derselben Farbe in Alkohol löslich und blieb beim Verdunsten dieser Lösung in Gestalt einer spröden, glänzenden und fast schwarzen Masse zurück, die ein tief braunes Pulver gab, bei der Elementar-Analyse nach der Formel $C^{26}H^{20}O^{10}+HO$ zusammengesetzt gefunden wurde, und daher das *Mimotanniretin* darstellt.

Alle Catechusorten liefern beim Verbrennen 4 bis 6 Procent Asche, welche grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron besteht.

Der *Gambir* lässt beim Behandeln mit Wasser eine mehr weisse, erdig aussehende, Catechusäure-haltige Masse zurück, das *Bombay*-Catechu gibt dagegen einen mehr braunen, oft schon in mässiger Wärme schmelzenden, harzartigen Rückstand, woraus die Catechusäure schwieriger gewonnen werden kann, wie aus dem des Gambirs.

Löwe ist auch der von Runge im Catechu angegebenen Verbindung von Gerbsäure mit einer Base auf die Spur gekommen, worüber er wegen zu kleiner Menge davon noch keine genauere Aufklärung gewinnen konnte.

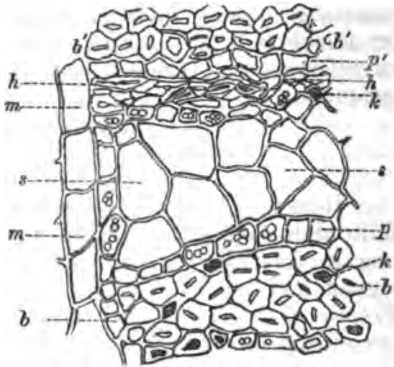
Der möglicherweise in dem Gambir vorkommenden Chinovasäure (Jahresb. für 1866 S. 78) hat Löwe hierbei keine Aufmerksamkeit gewidmet, da ihm das Vorkommen derselben in den Blättern von Uncaria-Arten, woraus der Gambir bereitet wird, vielleicht noch unbekannt war.

Albizzia anthelmintica. Dass die *Musennarinde* nach Courdon (Jahresb. für 1863 S. 63) von dieser Mimosee abstammt, erhält eine neue Bestätigung durch Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 190), welcher diese Rinde gründlich untersucht und beschrieben hat mit Resultaten, die wenigstens ihre Abkunft von einer Mimosee sicher ausser Frage stellen und Martius' Ableitung von einer Euphorbiacee, nämlich von der Rottlera Schimperi (Jahresb. für 1861 S. 79), nun völlig beseitigen.

Die Musennarinde bildet 6 bis 8 Mm. dicke, flache oder rinnenförmige Stücke, aussen mit dünnem, schwärzlich grauem, fein quer- und längrissigem, sonst glattem, stellenweise glänzendem *Periderma*, darunter gelblich, auf der Innenfläche fahlgelb. Die *Mittelrinde* im Bruche grobkörnig. Der *Bast* grobsplittrig. Auf dem Querschnitt blassgelb, in den äusseren 2 Drittheilen, zumal befeuchtet, marmorirt. In gelblich grauer Grundmasse zahlreiche grössere und kleinere, unregelmässige gelbe Körner eingetragen; im innersten Drittheil durch sehr feine radiale und tangentiale Linien klein gefeldert.

Das *Periderma* besteht aus sehr zahlreichen Schichten von Plattenkork, dessen Zellen einen braunen, in Kalilauge löslichen Inhalt führen. Die *Mittelrinde* hat im Grundgewebe ein sehr dünnwandiges Parenchym; grössere und kleinere Partieen dieses Gewebes sind verdickt und verholzt, und ausserdem finden sich in die-

sem Gewebe grosse Complexe ungleich grösserer, vorwaltend tangential gestreckter, vollkommen verdickter Steinzellen. Die *Innenrinde* zeigt am Querschnitt 1 bis 2 Zellen breite, häufig unterbrochene und nur im inneren Theile deutlich hervortretende Markstrahlen. Die breiten *Baststrahlen* bestehen aus in radialer Richtung abwechselnden Bündeln von Bastzellen und Siebröhren, zwischen denen Schichten von Bastparenchym eingeschaltet sind. Die in radialer Richtung sehr schmalen Bastbündel sind zonenartig angeordnet und aus vollkommen verdickten, langen und engen (0,012 Mm.), am Querschnitt rundlich polygonalen Bastzellen zusammengesetzt und von Krystall-führenden Fasern begleitet. Auf das Bastbündel bb der hierneben stehenden Zeichnung (Partie eines Querschnitts der Musennarinde unter Wasser bei 200facher Vergrösserung — m m Markstrahl) folgt eine Schicht von Stärkmehl führenden Parenchymzellen pp, dann ein starkes Bündel von Siebröhren, von denen eine Anzahl erweitert (Durchm. = 0,024 bis 0,032 Mm.) und mit einer homogenen farblosen, in Wasser vollkommen löslichen Masse erfüllt ist, eine am Querschnitt sogleich in die Augen fallende Zellengruppe bildend s s; die übrigen Siebröhren sind zusammengefallen; ihre gelben Wände erscheinen als in tangentialer Richtung verlaufende wellenförmige Stränge h h, in deren Masse man nur hier und da eine schmale Zellenhöhlung wahrnimmt. Eine Schicht amylonführenden Parenchyms p′ trennt dieses Siebröhrenbündel von der nächst folgenden Bastzellengruppe bb. Zuweilen ist zwischen der Gruppe der erweiterten und jener der zusammengefallenen Siebröhren ebenfalls eine Parenchymschicht eingeschaltet. Krystallfasern kk begleiten auch die Siebröhrenbündel. Im äusseren Theile der Innenrinde finden sich grosse Anhäufungen derselben Steinzellen, wie in der Mittelrinde.



Als Inhalt tritt in allen nicht verholzten Parenchymzellen Stärke in kugeligen, zum Theil componirten Körnchen von 0,008 Mm. Durchmesser auf, eingebettet einer form- und farblosen, in Wasser spurlos sich lösenden Masse. Bei Behandlung mit Kalilauge erscheinen in den äusseren Zellschichten der Mittelrinde kleine, orangegelbe Harztröpfchen. In eingestreuten Zellen finden sich grosse Einzelnkrystalle von oxalsaurem Kalk aus dem klinorhombischen Systeme; kleinere derartige Krystalle begleiten die Bastzellen und Siebröhren in den Krystallfasern. Des formlosen Inhalts in den erweiterten Siebröhren ist schon vorhin gedacht worden; derselbe ist auch, wenigstens zum Theil, in verdünntem Alkohol löslich. Gerbstoff ist mikroskopisch nirgends nachweisbar.

Die Zellwände des Parenchyms sind unter Wasser farblos, jene der Bast- und Steinzellen hellgelb.

Während die zwischen den Bastbündeln befindliche Gruppe erweiterter Siebröhren bei den Acacien gewöhnlich Gummi führen, enthalten sie bei der Musennarinde vielleicht Thiel's Musennin oder Saponin (Jahresb. für 1862 S. 88).

Dryadeae. Dryadeen.

Potentilla Tormentilla. Im vorigen Jahresberichte S. 172 habe ich nach einer vorläufigen Mittheilung über eine Untersuchung der Tormentillwurzel von Rembold berichtet. Jetzt liegt mir die Abhandlung darüber in den „Annal. der Chemie u. Pharmac. CXLV 5" ausführlich vor und gibt dieselbe Gelegenheit, specieller darüber zu referiren und einige Berichtigungen einzuschieben. Er hat darin gefunden:

Tormentillgerbsäure
Chinovasäure
Ellagsäure.

Rembold zog die Tormentillwurzel mit siedendem Wasser aus, fällte den Auszug mit Bleizucker aus, zersetzte den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, concentrirte die Flüssigkeit und fällte sie wieder mit Bleizucker, dieses Mal aber in 2 Fractionen nach einander, um so durch Zersetzen der beiden Niederschläge durch Schwefelwasserstoff und Filtriren 2 Lösungen für die weitere Untersuchung anwenden zu können.

Die Lösung von der *zweiten* fast *weissen* Bleifällung enthielt die reine Tormentillgerbsäure und lieferte dieselbe beim Verdunsten in Gestalt einer amorphen, schwach gelbröthlichen, zerreiblichen Masse, deren Lösung in Wasser durch Leim gefällt und durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt wurde, welche Farbe durch Natron in dunkel violettroth überging. Eine Analyse der

Tormentillgerbsäure ist von Rembold nicht hinzugefügt worden, aber er scheint sie eben so zusammengesetzt, wie *Kastaniengerbsäure* (Jahresb. für 1864 S. 96) und Ratanhiagerbsäure (Jahresb. für 1867 S. 96) $= C^{52}H^{48}O^{24}$ anzunehmen und selbst als damit identisch zu betrachten, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Die rothbraune Lösung von der *ersten* Bleifällung enthielt von der Tormentillgerbsäure eine viel grössere Menge und neben derselben Chinovin und Chinovagerbsäure, aber keine Gallussäure noch sonst durch Aether ausziehbare krystallisirbare Körper. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich daraus das Tormentillroth und eine kleine Menge von Chinovasäure ab, und in der Flüssigkeit zeigte sich dann eine so geringe Menge von einem nach der Formel $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten Zucker, dass Rembold ihn von dem vorhandenen und zu Chinovasäure gespaltenen Chinovin ableiten zu können glaubt (Chinovin gibt aber — Jahresb. für 1859 S. 39 — den nach der Formel $C^6H^{12}O^5$ zusammengesetzten Mannitan), zumal die reine Gerbsäure beim Kochen mit verdünn-

ter Schwefelsäure sich in Tormentillroth ohne Erzeugung von Zucker verwandelt.

Behandelt man das Gemisch von Tormentillroth und Chinovasäure, so erhält man eine Lösung von chinovasaurem Baryt, woraus man mit Salzsäure die reine Chinovasäure abscheiden kann, während eine Verbindung des Tormentillroths mit Baryt zurückbleibt, woraus der Baryt dann wieder durch Salzsäure ausgezogen werden kann.

Das *Tormentillroth* ist amorph, rothbraun, zeigt die allgemeinen Verhältnisse der Phlobaphene (Jahresb. für 1867 S. 19) und wurde nach der Formel $C^{52}H^{44}O^{22}$ zusammengesetzt gefunden, also eben so wie das Ratanhiaroth und Kastanienroth, mit denen es Rembold auch identisch erscheint, zumal es beim Schmelzen mit Kalihydrat gleichwie diese Protocatechusäure und Phloroglucin liefert.

Die Tormentillgerbsäure würde danach bei ihrer Verwandlung in Tormentillroth nur 2 Atome Wasser verlieren und daher auch gleichwie die Ratanhiagerbsäure und Kastaniengerbsäure kein Glucosid seyn.

Die *Chinovasäure* $= C^{48}H^{76}O^{8} = \dot{H}^{2} + C^{48}H^{72}O^{6}$ kann aus der Tormentillwurzel reichlicher erhalten werden, wenn man dieselbe zerstösst, 2 Mal mit dünner Kalkmilch auskocht, die vermischten und filtrirten Abkochungen mit Salzsäure ausfällt, den Niederschlag auswäscht, dann mit Barytwasser siedend auflöst, die Lösung vom Tormentillroth abfiltrirt, mit Salzsäre ausfällt und die nun sich ausscheidende reine Chinovasäure mit Alkohol krystallisirt, wobei sie in blendend weissen mikroskopischen Krystallen auftritt.

Die *Ellagsäure* wird erhalten wenn man die Lösung von der oben erwähnten Bleifällung mit concentrirter Kalilauge 2 Stunden lang kocht, die erkaltete Flüssigkeit dann mit Schwefelsäure absättigt, filtrirt und schüttelnd mit Aether extrahirt, welcher dann nach der Absonderung beim Verdunsten die Ellagsäure krystallinisch zurücklässt. Ihre Menge beträgt nur sehr wenig, und ihre Abscheidungsweise aus der Wurzel lässt fast vermuthen, dass sie nicht fertig gebildet in derselben vorkommt.

Pomaceae. Pomaceen.

Pyrus Malus. In den Blättern des Apfelbaums hat Rochleder (Journ. für pract. Chemie CIV, 397) einen krystallisirbaren Körper gefunden, den er

Isophloridzin nennt, weil er dieselbe Zusammensetzung hat, wie das bekannte Phloridzin in der Wurzelrinde des Apfelbaums besitzt, aber in den Eigenschaften wesentlich davon abweicht.

Dieses Isophloridzin bildet dünne, halbzoll lange, silberglänzende Nadeln, die bei +105° schmelzen, und liefert es auch Verwandlungsproducte, welche neben denen von Phloridzin als isomerische Körper herlaufen. Das Weitere darüber kann in der Abhandlung nachgelesen werden.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia.

Ordo: Prensiculantia.

Castor Fiber. An die im Jahresberichte für 1865 S. 82 gemachten Angaben über das Vorkommen des *Bibers* in Böhmen schliessen sich andere Nachrichten, welche Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXXIII, 93) aus einer Schrift von R. Temple „Zur Topographie der Herzogthümer Auschwitz und Zetor. Wien 1865" über die ehemalige Heimath desselben in Galizien mittheilt, die bekanntlich bei Abhandlungen des Bibers noch immer mit angeführt wird.

Es wird darin nachgewiesen, dass in früheren Zeiten der Biber allerdings in Polen überhaupt und zwar in Galizien an den sumpfigen und durch Wälder gedeckten Ufern der Flüsse Wisznia, Serinia und San häufig vorgekommen ist, dass zur polnischen Zeit selbst Biberwächter zum Schutz desselben angestellt waren und dass nur vom Könige die Privilegien ertheilt wurden, welche zum Einfangen etc. des Bibers berechtigten, dass er aber schon lange ausgerottet worden ist und daher für Galizien nur noch eine historische Bedeutung hat.

Ordo: Bisulca s. Ruminantia.

Bos Taurus. In der *Kuhmilch* nimmt man bekanntlich das Casein als von Alkali gebunden und nur dadurch aufgelöst an. Nun aber hat Müller (Journal für pract. Chemie CIII, 49) das Casein aus abgerahmter Milch durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen an der Sonne getrocknet, durch Aether von Fett etc. befreit, dann theils in verdünnter Natronlauge und theils in einer Lösung von phosphorsaurem Natron aufgelöst, und beide filtrirten Lösungen in einem Sternfilter von Pergamentpapier nach Mohr (Jahresb. für 1867 S. 193) der Dialyse unterworfen. Binnen 24 Stunden waren das Natron und phosphorsaure Natron durch das Septum gegangen, während der Dialysator in beiden Fällen eine wie vorher opalisirende Flüssigkeit enthielt, welche neutral reagirte, sich nicht beim Kochen veränderte, aber durch Alkohol und Schwefelsäure käsig gefällt wurde. Daraus zieht Müller den Schluss, dass das Casein eine in Wasser lösliche Modification bilden könne, welche durch die angeführte Behandlungsweise daraus erzeugt worden sey, und dass dieselbe wahrscheinlich auch in der Milch natürlich vorkomme, analog wie das Albumin in den Eiern der Vögel etc., und dass man dasselbe aus

seinem bekannten coagulirten Zustande durch obige Behandlung wahrscheinlich auch wieder in die in Wasser lösliche Modification werde zurückführen können.

Classis: Aves.

Ordo: Rasores s. Gallinaceae.

Gallus domesticus. Die im vorigen Jahresberichte S. 176 nach Werner und Camille Dareste mitgetheilte Entdeckung von wahrer Stärke in dem gelben *Dotter* der Hühnereier beruht nach Stinde & Rodig (Hager's Pharmaceut. Centralhalle IX, 118) auf einem Irrthum, indem dieselben unter einem Mikroskop wohl die von jenen Autoren angegebenen körnigen Körper in dem Eigelb erkannten, mit denselben aber weder durch Jodtinctur noch durch Kaliumbijodidlösung eine blaue Färbung hervorzubringen im Stande waren, indem sie sich ferner in Chloroform auflösten und dann in dem Rückstande durch jene Jodpräparate eben so wenig eine blaue, sondern nur eine gelbe Färbung erzielt werden konnte. Sie schliessen daraus wohl ganz richtig, dass die für Stärke angesehenen Körner nur ein starres Fett betreffen. Das

Albumin der Hühnereier ist von Theile (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 42) nach einem neuen Verfahren dargestellt und chemisch studirt worden:

Das Weisse von z. B. 16 Hühnereiern wird stark mit Wasser verdünnt, durch Rühren und Schütteln vom Gewebe befreit und die klar überstehende Flüssigkeit in möglichst kurzer Zeit filtrirt, um ihrer Zersetzung vorzubeugen. Das wasserklare Filtrat wird in einer etwa 8 Liter fassenden Flasche so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt, die Flasche verschlossen, längere Zeit unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen und der Inhalt filtrirt. Die auf dem Filtrum gebliebene flockige Ausscheidung wird mehrere Tage lang unter öfterem Durchschütteln mit Aether behandelt, um sie von Fett, Farbstoff und Wasser zu befreien, wieder abfiltrirt, in einer geeigneten Vorkehrung bei +40 bis 50^{c} einen, mittelst eines Aspirators erzeugten und durch Chlorcalcium getrockneten Luftstrom einen ganzen Tag lang ausgesetzt, und das nun elastische, einen Stich ins Graue zeigende hörnige Albumin unter einer Glocke über Chlorcalcium 14 Tage lang stehen gelassen. Auf diese Weise wurden aus dem Eiweiss der 16 Eier 20 Grammen eines harten, spröden, weissen, durchscheinenden und in Wasser löslichen Albumins erhalten.

Die dann damit ausgeführten analytisch-chemischen Versuche ergaben einen Gehalt von 12,76 Procent Wasser und 2,30 Proc. Aschenbestandtheile, und nach Abzug derselben stellten sich für die Besandtheile des eigentlichen Albumins solche Zahlenwerthe heraus, dass sie mit der danach berechneten Formel $C^{148}H^{248}N^{17}S^{2}O^{46}$ sehr wohl übereinstimmen. Der Wassergehalt entspricht 4 Atomen,

so dass das über Chlorcalcium getrocknete Albumin mit der Formel



$$C^{148}H^{248}N^{17}S^{2}O^{46} + 4\dot{H}$$

ausgedrückt werden muss. Von den $4\dot{H}$ gehen 2 bei +100° und die übrigen 2 erst bei +130° daraus weg. Phosphor als elementarer Bestandtheil konnte darin nicht angenommen, sondern nur als der Phosphorsäure in den Bestandtheilen der Asche angehörig betrachtet werden. Diese *Asche* enthält nämlich in Procenten:

Chlornatrium	2,19	Phosphorsäure	19,59
Natron . .	16,33	Schwefelsäure	7,18
Kalk . .	13,54	Kieselsäure	3,22
Thonerde .	6,31	Kohlensäure	14,74
Talkerde .	8,48	In Salzsäure	
Eisenoxyd .	5,35	Unlösliches	2,68

Eigenthümlich erscheint der geringe Gehalt an Chlor und die völlige Abwesenheit von Kali.

In einer zweiten Abhandlung (am angef. O. S. 42) hat Theile das Verhalten des Albumins (Vitellin — Jahresb. für 1867 S. 174) gegen Kalilauge einer genaueren Prüfung unterworfen, und er hat gefunden, dass, wenn man es damit 3 Wochen lang in einer Temperatur stehen lässt, welche am Tage wohl mal höchstens +50° erreicht, es sich unter Abgabe von Ammoniak und Bildung von Schwefelkalium in wenigstens 5 andere organische Stoffe verwandelt hat, unter denen *Leucin* und *Tyrosin* vorkommen, die übrigen aber noch nicht benannt sind. Das Specielle darüber gehört nicht hierher, und ich will nur noch erwähnen, dass er wegen dieser Zersetzung die Bereitung des reinen Albumins nach Lieberkühn nicht wählte, sondern für seine Analyse dasselbe nach einer neuen Methode bereitete.

Classis: Insecta.

Ordo: Coleoptera.

Lytta vesicatoria. Die Canthariden sind von Span (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 438) auf ihren Gehalt an Wasser und unorganischen Bestandtheilen untersucht worden, nicht um dieselbe Untersuchung von Kubly (Jahresb. für 1866 S. 158) damit zu controliren, sondern nur um eine schon von demselben in Wittstein's Laboratorium angefangene Analyse zu vollenden. Wie die folgende vergleichende Uebersicht ergibt, zeigen sich jedoch einige ansehnliche Differenzen. Es fanden nämlich den Gehalt in Procenten an:

	Kubly	Span
Wasser	8,17	10,00
Asche	5,79	4,22

und in der letzteren wiederum

	Kubly	Span
Chlornatrium	0	1,813
Natron . .	2,88	11,195
Kali . . .	15,32	12,569
Kalkerde .	19,51	10,165
Talkerde .	9,88	8,791
Thonerde .	0	1,373
Eisenoxyd .	0	0,962
Schwefelsäure	1,01	0,274
Phosphorsäure	35,90	36,401
Kieselsäure	15,24	16,209
Kohlensäure	0,26	0

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Succinum. Bei den Nachforschungen nach Schätzen der Erde in Australien ist man in der Nähe von Rokewood bei Grassy Gully jüngst auf ein Lager von *Bernstein* gekommen, welches seit der Auffindung natürlich auch auszubeuten angefangen worden ist. Nach einem Mineralogen zu Ballarat (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 396) hat dieser Bernstein eine braune Farbe mit gelblichweissen Streifen, ist durchsichtig, auf dem Bruch muschelig und wachsglänzend, von 1,1 specifischem Gewicht. Beim Erhitzen etc. soll er sich überhaupt sonst wie gewöhnlicher Bernstein verhalten.

Auf der Pariser Ausstellung war auch ein technisches Räthsel vertreten, nämlich ein trompetenförmig gebogenes Mundstück von Bernstein. Das Geheimniss besteht aber nach Kohn (Polyt. Centralblatt 1868 S. 694) einfach darin, dass man das gerade Stück Bernstein bohrt und dann in siedendes Wasser bringt, worauf man im Stande ist, demselben langsam und vorsichtig jede beliebige Form zu ertheilen.

d. Pharmacognostische Miscellen.

Rhinanthus Alectorolophus Pall. (Alectorolophus hirsutus Rhbach. Rhinanthus buccalis Wallr.). In dem *Acker-Hahnenkamm* hat Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXXVI, 64) ein neues Glucosid gefunden und dasselbe

Rhinanthin genannt. Dasselbe ist farblos, krystallisirbar, stickstofffrei, neutral, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schmeckt bittersüss und wird nicht durch Bleiessig gefällt. Mit Salpetersäure färbt sich die Lösung in Wasser rasch tief braun. Eine Lösung davon in Alkohol, mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt und erhitzt, färbt sich blaugrün bis grünblau, und eine Lösung davon in Wasser scheidet, wenn man sie mit verdünnter

Schwefelsäure kocht, langsam blaugrüne Flocken ab und dann findet sich in der Flüssigkeit erzeugter Zucker.

Die Entdeckung dieses Glucosids hat in so fern Interesse, als es nach Ludwig dem Brode vom Roggenmehl, wenn dasselbe eine Beimischung des Mehls der Samen dieses, in Jena *Glitscher* genannten Acker-Hahnenkamms bekommen hat, wie solches stellenweise vorkommt, eine auffällige violette Färbung ertheilt. — Diese eigenthümliche Färbung des Brodes dadurch ist da, wo der Acker-Hahnenkamm häufig zwischen Roggen wächst, schon öfter beobachtet worden, und man hält ein solches Brod für nachtheilig auf die Gesundheit. Auch ist es bekannt, dass man aus dem Samen dieses Hahnenkamms eine Abkochung zum Tödten lästiger Insecten bereitet —.

Ludwig stellt eine genauere chemische Erforschung dieses Rhinanthins in Aussicht.

Unona odoratissima ist, wie F. Steck (Hager's Pharm. Centralhalle IX, 46) aus Manila an Hager brieflich mittheilt, eine von P. Blanco in seiner Flora filipina neu aufgestellte Art der Gattung „Unona" und von der Uvaria odorata L. (Unona odorata Dun.) botanisch ganz verschieden; der Baum wächst auf den Philippinen in Urwäldern und (angebaut?) auf freien Feldern, und entwickelt in den ersteren seine Blüthen tragenden, schwachen und brüchigen Aeste wegen des hohen und dichten Unterholzes erst in einer Höhe von 40 bis 50 Fuss, auf dem letzteren dagegen gleich von unten auf. Das im vorigen Jahresberichte aufgeführte wohlriechende Oel,

Ylangylangöl genannt, wird aus den grünlichgelben Blüthen dieses Baums gewonnen, welche sich an den Zweigen desselben vorzugsweise von März bis Mai entwickeln, an günstigen Stellen selbst das ganze Jahr hindurch, wenn man sie dem Baum nimmt und ihn dadurch an der Bildung von Früchten verhindert. Auf den Feldern sind die Blüthen leicht zugänglich, aber in den Urwäldern werden die Bäume zu ihrer Einsammlung wegen der Höhe der blühenden Zweige umgehauen, wodurch aber eine Ausrottung desselben nicht zu befürchten ist, da sie sich aus den dabei herabfallenden Samen reichlich regeneriren, und 3 bis 4 Jahr alte Stämmchen schon anfangen zu blühen.

Farbe, Consistenz und Quantität des Oels sind nicht von dem Standorte des Baums, sondern von der Temperatur während der Entwickelung der Blüthen abhängig. Es ist gelblich, und zwar um so heller, dünnflüssiger und reichlicher darin vorhanden, je kälter die Witterung während der Blüthenbildung, je wärmer dagegen dieselbe war, desto dunkler, dickflüssiger und spärlicher vorhanden.

Eine medicinische Bedeutung hat noch kein Theil dieses Baums, und was demselben in dieser Beziehung beigelegt worden, ist irrig und wahrscheinlich nach anderen Unona-, Anona- und Uvaria-Arten auch ihm zugemuthet worden. Das leichte und feinfa-

serige Holz des Baums wird dagegen von den Eingeborenen zu Holzschuhen benutzt.

Ob die Unona odoratissima auch auf dem Festlande von Indien vorkommt, konnte Steck nicht erfahren.

Der gegenwärtige Preis des unverfälschten Oels ab Hamburg oder Paris gibt Steck zu 11 bis 12 Thaler für 1 Unze an.

Cassia bijuga Vogel. Diese Cassia-Art ist nach Peckolt (Archiv der Pharmacie CLXXXIV, 37) ein stattlicher Baum in den Urwäldern Brasiliens, dessen Rinde er unter dem Provincialismus *Fedegosa do mato virgem* beschrieben und chemisch untersucht hat. Diese Rinde darf also nicht mit der verwechselt werden, welche wir schon lange unter dem Namen *Cortex Fedegosa* kennen und von der „Cassia occidentalis“ ableiten, welche Cassia-Art auch die *Radix Fedegosa* liefert, von welcher im Jahresberichte für 1852 S. 91 die Rede war.

Die neue Rinde von Cassia bijuga rollt sich beim Trocknen zusammen und bildet dann Finger- bis Kinderarms-dicke einfach gerollte Röhren. Die Rinde selbst ist 4 bis 5 Millimeter dick, und die 1 Mm. dicke Oberhaut (Periderma?) löst sich leicht von der Rindenschicht ab, ist auf der äusseren Fläche unregelmässig rissig, dadurch ein fast warzenförmiges Ansehen erhaltend, mit vielen Flechten besetzt, welche hellgelbe, gelbgrüne und weissgraue, mehr oder weniger runde oder länglich runde Flecke bilden. Die untere Seite der Epidermis (?) ist fahl, erhaben punktirt und geadert. Die Rindenschicht ist hellgelb, 3—4 Mm. dick, unter der Epidermis glatt, hellgelb, auf dem Durchschnitt von feinkörnigem Ansehen, nach der Bastschicht zu dunkler werdend und in die dunkelbraune Bastschicht verlaufend, so fest an derselben haftend, dass dieselbe nicht vollständig getrennt werden kann. Die Bastschicht ist 1 Mm. dick, fein und langfaserig, innen glattglänzend dunkelbraun. Die Rinde ist geruchlos und schmeckt adstringirend bitter.

Bei der chemischen Untersuchung dieser Rinde hat Peckolt nach Procenten darin gefunden:

Chrysophansäure	0,4574
Fedegosabitter	0,2487
Wachsartige Materie	0,0950
Gelbbraunes Harz	0,2920
Dunkelbraunes Harz	0,5950
Eiweissartige Substanzen	0,3800
Satzmehlartige Substanz	3,6000
αFedegosagelb	3,5140
βFedegosagelb	1,0075
Gelbfärbenden Extractivstoff . . .	0,8532
Zuckerhaltigen Extractivstoff . . .	1,3539
Bitteren Extractivstoff	0,1039
Gerbsäure	1,1335
Oxydirte Gerbsäure	0,0409

Weinsäure, Aepfelsäure, Pektinsäure Aepfelsauren Kalk, Schwefelsaures Kali Magnesia- und Kalk-Verbindungen Gummi und Chlormetalle	2,0759
Wasser	68,5140
Pflanzenfaser	15,7351

Dieses Resultat gilt natürlich für die frische Rinde, und kann dann für alle Bestandtheile nach dem Wassergehalt leicht auf die trockne Rinde berechnet werden. Der Gehalt an

Chrysophansäure hat in den Sennesblättern ein Seitenstück, wenn sie, was noch fraglich ist, in diesen Blättern wirklich vorkommen sollte.

Das Specielle über die Untersuchungsweise und über die einzelnen Bestandtheile muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Ferreira spectabilis. Ueber diesen schönen in den Wäldern von Rio de Janeiro vorkommenden, dort *Sepopira* genannten und den Dalbergieen angehörenden Baum hat Peckolt (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 518) ausführliche botanische und anderweitige Mittheilungen gemacht, denselben auch die Resultate seiner chemischen Analyse einer davon gewonnenen, dort *Resina de Angelim pedra* und *Sulfato* genannten Harzmasse hinzugefügt, nach welcher er in derselben ausser anderen Bestandtheilen eine neue organische Base entdeckt und

Angelin genannt hat, welche zu 2,45 Procent darin vorkommt, und welche Prof. Geuther in Jena nach der Formel $C^{36}H^{48}N^{2}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden hat. Bis einmal von der Harzmasse oder diesem Angelin eine medicinische Anwendung gemacht werden sollte, möge diese Nachweisung genügen.

Mexikanische Droguen. Ueber eine Reihe vom Apotheker Schaffner in Culiacan (Dept. Sonara oder Cinaloa der vereinigten mexikanischen Staaten) an den verstorbenen Guibourt mit Nachrichten eingesandten und dann durch Vermittlung von Dr. Vorwerk in die Hände von Henkel gelangten und zum Theil uns noch unbekannten Droguen macht der Letztere im „N. Jahrb. für Pharmacie XXIX, 14" verschiedene Mittheilungen, nämlich:

a. *Resina Crotonis Draco* (Sangre draco) betrifft offenbar den eingetrockneten Saft von

Croton Draco Schlthd. aus der Familie der Euphorbiaceen, und hat demnach mit dem wohlbekannten Drachenblut nichts zu thun. Die Drogue bildet kleine, glänzende, braunschwarze, dem Kino ähnliche Stücke, welche rein adstringirend schmecken, mit Wasser eine braunröthliche Lösung geben, aus der sich beim längeren Stehen eine grauröthliche pulverige Masse absetzt, und worin Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag bildet. Henkel reiht diese Drogue den

Kinosorten an, unter denen es am meisten mit dem officinellen Amboina-Kino von Pterocarpus Marsupium Aehnlichkeit hat (inzwischen sollte man kaum vermuthen, dass eine Euphorbiacee

ein solches Product liefern könne). — Ist nicht das Sangue de Drago nach Peckolt (Jahresb. für 1861 S. 92) von Croton erythrema dieselbe Substanz?

b. *Gummi Mezgnite.* Diese schon lange bekannte, aber auf ihren Ursprung noch nicht sicher zurückführbar gewesene Gummiart, welche auch die Namen *Goma del pais*, *Goma de Sonora* und *Chuccata* führt, ist nach Schaffner das Product von mehreren mexikanischen Arten der Gattung

Prosopis in der Familie der Mimoseen, namentlich *Prosopis dulcis* Schiede, *Pr. horrida* Kunth und *Pr. inermis* Humb. & Bonpl., aus deren Stämmen es in grosser Menge hervorfliesst und von denen es in Sonara massenhaft gesammelt wird. Dasselbe könnte nach Schaffner in grosser Menge bezogen und als Gummi verwendet werden. Die Angabe von Guibourt, dass dieses Gummi von Inga circinalis gesammelt wird, ist somit unrichtig.

Es bildet stalactitenförmige, dunkel bernsteinfarbige, glasartig durchscheinende Massen, die sich völlig in Wasser lösen. Es gibt davon hellere und dunklere Varietäten, welche alle Eigenschaften von Gummi arabicum theilen, nur nicht die, dass die Stücke der hellsten Varietät wohl Risse im Innern zeigen, aber nicht, wie dasselbe, so leicht zerbröckelt. Untergeschoben wird diesem Gummi ein Exsudat von

Spondias Myrobalanus L., einem Baume, der bei Culiacan häufig wächst, und dessen Product dort *Goma de Ciruelo* geannt wird.

c. *Semen Hurae crepitantis.* Die Samen von *Hura crepitans* (Sandbüchsenbaum aus der Familie der Euphorbiaceen). Sie sind fast kreisrund, flach gedrückt, in der Mitte am dicksten, gegen den Rand hin verdünnend und dort durch die fast um $^2/_3$ des Samens herumlaufende Raphe etwas scharf, an der Stelle, wo die letztere in die Chalaza übergeht, stumpfspitzig, ohne Keimschwiele. Die Farbe ist aschgrau, oft blauröthlich angehaucht, matt glänzend, die Testa rauh. Auf dem Querschnitt bemerkt man zwischen 2 derbfleischigen, öligen, gelblichweissen Eiweissplatten den blattartigen Embryo eingeschlossen, welcher die gleiche Farbe zeigt, wie das Eiweiss. Dicht über der kugelförmigen Radicula treten 2 bogenförmige Gefässbündel, die nur nach aussen verästelt sind, hervor und verlaufen bis fast zur Spitze der Cotyledonen. Die Testa besteht aus 3 deutlichen Schichten, von denen die äusserste sehr dünn, aschgrau, fest mit der starken rostfarbenen Mittelschicht zusammenhängt, während die innerste Schicht durch ein zartes, weissliches, ablösbares Häutchen repräsentirt wird, welches einen schwachen Glanz besitzt. Die Samen sind geruchlos, und der Geschmack des Eiweisskörpers ist ölig, süsslich, hintennach kratzend und etwas scharf. Ein einziger Samen vermag schon starkes Purgiren und selbst Brechen hervorzurufen, welche Wirkung dem von Boussingault & Ribero darin gefundenen

Hurin zuzuschreiben seyn dürfte, und das Landvolk gebraucht diese und die Samen von Euphorbia Candelilla Schaffn. als ein starkes Drasticum. Eine solche Wirkung besitzt auch die Rinde

von Hura brasiliensis, die sogenannte *Cortex Assacu* (Jahresb. für 1849 S. 73 und 1852 S. 82).

d. *Semen Crotonis tinctoriae.* Die Samen von *Croton tinctorium* Schaffner, einer anscheinend neuen Croton-Art, und daher weder mit der *Crozophora tinctoria* Juss. (Croton tinctorium L.) noch mit der *Crozophora plicata* (Croton tinctorium Lamark) zu verwechseln. Ein kleiner Baum an der Küste des stillen Meeres.

Die erhaltenen Samen sind fast rund, etwa 7 bis 8 Mm. lang, wenig schmäler, vom Rücken her etwas zusammengedrückt, gelbbräunlich bis graubräunlich, aussen matt, rauh. Rückenseite des Samens ist gewölbt, die Bauchseite in der Mitte mit einer wenig erhabenen Kante versehen, auf welcher die Raphe verläuft, welche die etwas unterhalb der Spitze befindliche kleine Keimschwiele mit der etwas über dem Ende der Bauchfläche stehenden Chalaza verbindet. Die Raphe ist zuweilen etwas heller gefärbt, und dann deutlicher zu erkennen. Auf dem Querschnitt bemerkt man den blassgelben, blattartigen Embryo, umgeben von einem lebhaft orangerothen Eiweiss. Die Testa besteht aus 3 Schichten, von denen die äusseste dicht mit der hellbraunen Mittelschicht zusammenhängt, während diese von einem glänzenden gelblich weissen Häutchen ausgekleidet wird, welches sich leicht ablösen lässt. Der Same ist geruchlos, das Eiweiss schmeckt nussartig, dann herbe, bitter, kratzend und färbt den Speichel hoch gelb.

Die Eingeborenen nennen diese Samen *Azafran de cocina* und benutzen sie als Safran.

e. *Gomilla de Sonora* ist eine Art Resina Laccae, welche auch *Zamota* und *Ari* genannt, in Westmexico auf einer neuen Croton-Art, welche Schaffner daher *Croton sonorensis* nennt, durch eine Coccus-Art hervorgebracht, davon eingesammelt und nach dem Erhitzen zu walzenförmigen Stangen geformt wird.

Henkel erhielt davon ein cylindrisches, 5 Cm. im Durchmesser haltendes und 4,5 Cm langes Stück. Dasselbe war aussen ziemlich eben gerollt und schmutzig gelb-röthlich gefärbt. Auf dem Bruch erscheint die Grundfarbe mit eingesprengten gelblichen und gelbröthlichen Körnern, zugleich viele Unreinigkeiten einschliessend, stellenweise matt, an anderen, besonders den gelben Stellen harzglänzend. Die Masse ist geruchlos, erweicht beim Kneten mit der Hand, brennt angezündet unter Aufblähen und mit blasser Flamme, fast ohne Rauch zu verbreiten, und riecht dann eigenthümlich harzig. Wasser nimmt beim Kochen damit nur eine röthliche Farbe an, und Alkohol löst davon auch nur wenig auf mit Zurücklassung einer weichen gelben Harzmasse, während die davon getrennte Lösung beim Verdunsten einen braunröthlichen Firniss zurücklässt.

Henkel glaubt, dass dieses Lackharz, welches dort auch als Heilmittel gebraucht und 1 Pfund mit 2 Piaster bezahlt wird, bei uns keine Bedeutung finden werde, dass es aber ein wissenschaftliches Interesse zu besitzen scheine (vergl. Jahresb. für 1855 S. 70).

f. *Cachana* betrifft die, offenbar von irgend einer Umbellifere des westlichen Mexico's abstammenden Wurzeln, welche von den Eingeborenen häufig angewandt werden.

Die Wurzel ist mehrköpfig, gelbbraun, längsrunzlich, dicht und fein quergeringelt, innen hornartig, gelblich grau, mit zahlreichen braunen oder dunkelgelben Oelbehältern versehen. Die Dicke der einzelnen Wurzeln ist sehr verschieden, 1,5 bis 0,8 Cm. am oberen Ende, und von da sich allmälig verdünnend. Auf dem Querschnitt erscheint die Rinde dünn, etwas heller als der wachsartig glänzende, an Oelbehältern reiche Holzkörper, der aussen von einer dunkleren Cambiallinie begrenzt und in welchem keine Markröhre zu erkennen ist. Sie riecht eigenthümlich theeartig und schmeckt süsslich, balsamisch, hintennach bitter.

g. *Axin*. In Betreff dieser schon von Hernandez aufgeführten Fettmasse widerlegt Schaffner die von Guibourt nach einer Mittheilung von Lucien Biart gemachte aber dabei auch bezweifelte Angabe, dass sie nur Storax calamita sey und bestätigt daneben, dass sie das Product von Coccus Axin ist (Jahresb. für 1860 S. 85).

Wegen noch mehrerer anderer Artikel, namentlich über Elemi, Coutarea latiflora, Hura crepitans, Tamarindus occidentalis, Cassia fistuloides, Croton tinctorium, Veratrum frigidum etc. etc. ist das Weitere schon im Vorhergehenden an ihren systematischen Plätzen referirt worden.

Senson-Rinde. Unter diesem Provincialismus ist in neuester Zeit eine aromatische Rinde aus Venezuela versuchsweise importirt worden, ohne deren Ursprung dabei zu vermerken, die aber nach ihrer Beschaffenheit und inneren Organisation, wie sie von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 189) jetzt sehr gründlich untersucht und beschrieben worden sind, sehr wahrscheinlich von einer *Laurinee* herrührt. (Sie könnte daher vielleicht der *Zimmet von St. Fé* (Canello do mato) von „Nectandra cinnamoides N. v. E." oder der *Maraguan-Zimmet* von „Nectandra sanguinea Rottb." betreffen.)

Sie bildet 6 bis 8 Mm. dicke, fast flache Rindenstücke, aussen mit längsrissiger, quer zerklüfteter Borke bedeckt, welche vom weissgrauen, stellenweise silberglänzenden Periderma und schönen Parmeliaceen überzogen ist. Unter der Borke ist die Rinde hellbraun, auf der Innenfläche dunkel zimmetfarbig, eben, im Bruche körnig. Der Querschnitt zeigt unter der geschichteten rothbraunen Borke einen mit weisslichgrauen, radial und tangential geordneten Punkten gezeichneten, röthlichgelben Bast. Die Rinde schmeckt schwach aromatisch, fast campherartig, bitter, schleimig und zusammenziehend (riecht sehr lieblich nach Zimmet und an Hyacinthen erinnernd W.).

Die *Borke* besteht aus abwechselnden Schichten von Plattenkork und kleinen Steinzellen, welche die ganze *Mittelrinde* einschliessen. Diese enthält in einem aus etwas tangential gestreck-

ten dünnwandigen Parenchymzellen gebildeten Gewebe zahlreiche, zerstreute und in Gruppen vereinigte, sehr dickwandige Steinzellen. Die mächtige *Innenrinde* zeigt am Querschnitt zwischen 3 Zellen breiten, nach aussen nur wenig erweiterten Markstrahlen ungleich breite Baststrahlen, deren Grundgewebe aus in radialer Richtung wechselnden Schichten von Bastparenchym und Siebröhren mit zerstreuten engen, dickwandigen, spindelförmigen (nicht langen) *Bastzellen* zusammengesetzt wird. Mit Ausnahme der innersten Bastpartieen sind in den Baststrahlen am Querschnitt tangential gestreckte, abgerundete, am Längenschnitt cylindrische oder spindelförmige Stränge auffallend grosser isodiametrischer Steinzellen eingetragen. Ein derartiger Strang nimmt bald die ganze Breite des Baststrahls ein, bald ist er durch dünnwandiges Gewebe in mehrere Portionen getheilt. Diese Steinzellen-Complexe wechseln sehr regelmässig in radialer Richtung mit dem übrigen Gewebe des Baststrahls ab und sind überdiess in tangentialer Richtung zonenartig angeordnet. Eingestreut ohne Ordnung finden sich überdiess im Bastgewebe kleinere rundliche Steinzellen.

Als Inhalt finden sich in den meisten Parenchymzellen und selbst in vielen Steinzellen kugelige Stärkekörnchen neben einer rothbraunen oder rosenrothen formlosen Masse, die in Wasser fast vollkommen sich auflöst und durch Eisensalzlösungen schwarzblau gefärbt wird. Einzelne Parenchymzellen, zumal der Mittelrinde, enthalten ein farbloses, durch Kalilauge sich gelb färbendes Oel. Die Wände der Parenchymzellen sind braun, jene der Steinzellen und Bastzellen unter Wasser farblos, werden aber durch Kalilauge citronengelb.

Gummi indicum. Unter dem Namen *Gomme de l'Inde* zeigt sich nach Lebeuf & Duménil (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. III, 38) im Handel ein Gummi, welches man in die Apotheken als arabisches Gummi verkauft, die Stelle desselben aber nicht vertreten kann, und welches auch zur Appretur von Zeugstoffen mit Erfolg benutzt wird.

Dieses Gummi kommt aus Indien nach London etc. in Kisten von 400 Pfund, und es besteht aus ungleich gefärbten Stücken und Unreinigkeiten, und sind es darunter die weissesten Stücke, welche man in Frankreich daraus sammelt, um sie dem Gummi arabicum und G. Senegal für den Verkauf in Apotheken beizumengen, oder dafür allein zu geben. Diese weissen Stücke haben allerdings eine täuschende Aehnlichkeit mit Gummi arabicum, so dass man sie nur bei einer genaueren Betrachtung und Prüfung davon unterscheidet. Sie sind nämlich weniger durchsichtig und an der Oberfläche weniger rissig, dagegen sehr glänzend und oft warzig. Sie zeigen einen festeren Zusammenhang und sind daher schwieriger zu pulvern wie Gummi arabicum. Am einfachsen und sichersten unterscheidet man es aber davon durch sein Verhalten gegen Wasser: übergiesst man es nämlich mit seiner doppelten oder dreifachen Menge davon, so erzeugt es damit nicht, wie vom Gummi

arabicum bekannt ist, eine homogene klare Lösung, sondern eine aufgequollene Gallertmasse, wie sie bekanntlich das Bassoragummi mit Wasser hervorbringt. Kurz das indische Gummi ist eine Bassora-Gummiart, wie dergleichen schon immer vorgekommen sind, und daher kann es auch nicht zu Arzneiformen verwendet werden, weshalb darauf sehr zu achten ist.

Perugummi. Mit diesem Namen hat man sonderbarer Weise das in der letzten Zeit in den Handel gebrachte Pulver von der Wurzel einer noch unbekannten in Peru wachsenden Pflanze bezeichnet, welches so reich an einer Gummiart ist, dass man es als Kleb- und Verdickungsstoff für Zeug- und Tapetendruckereien empfiehlt, und bei W. Baumann in Hamburg ist das gelbgraue Pulver bereits zu 40-Thaler pro Centner zu kaufen.

Die *Peruwurzeln*, welche durch Mahlen zu diesem Perugummi verarbeitet werden, sind nach Liecke (Deutsche Industrie-Zeitung für 1868 S. 224) federkieldick und dicker, 1 bis 2 Zoll lang, unregelmässig gegliedert und sehr hart. Die Rinde derselben ist aussen rothbraun und innen gelblich weiss. Der Kern darin ist gelb. Sie sind geruchlos, schmecken fade schleimig und hintennach ein wenig bitter. Das Pulver quellt in Wasser stark auf und bildet mit 16—18 Theilen davon einen dicken, honigartigen Brei, in welchem Jod und Eisenchlorid weder Stärke noch Gerbsäure anzeigen. Rührt man diesen Brei mit vielem Wasser an, so setzt sich nachher in der Ruhe ein Pulver daraus ab, welches nach dem Abwaschen und Trocknen 8 bis 10 Proc. beträgt, und welches selbst in siedendem Wasser nicht aufquellt. In Salzsäure und in einer Lösung von Kochsalz quellt das Pulver ungefähr eben so wie in Wasser auf. Von Kalilauge und verdünnten Säuren wird das Pulver aufgelöst. Alkohol löst von dem Pulver nur wenig mit gelber Farbe auf. Arabin scheint das Pulver nur sehr wenig oder gar nicht zu enthalten, und ist Bassorin offenbar der Hauptbestandtheil darin. Es zeigt eine etwa 6 Mal so grosse Verdickungskraft, wie Senegalgummi, aber dafür eine geringere Klebkraft. Anwendungen in Druckereien und Färbereien haben ein günstiges Resultat ergeben, zumal wenn der Preis noch niedriger werden sollte. Für Baumwollwaaren soll es sich jedoch nicht eignen, dagegen sehr gut für Wollwaaren.

Statistische Nachweisungen über die Ein- und Ausfuhr von Droguen zu Bombay und Calcutta. Darüber macht Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 313) aus authentischen Quellen (Report of the external commerce of the presidency of Bombay — and of Bengal) die folgenden neuen interessanten Mittheilungen.

In *Bombay* sind in dem Rechnungsjahr vom 1. April 1866 bis 31. März 1867 *eingeführt* worden:

				Werth in Rupien		
Amygdalae	15850	Centner	=	166941	vom	persischen Busen.
Asa foetida	253900	Pfund	=	89800	„	rothen Meere u. Aden.
Crocus	12070	„	=	182337	„	Europa über Suez.
„	245	„	=	2591	„	persischen Busen.
„	100	„	=	1500	„	afrikanischen Küste.
Gummi arab.	8430	Centner	=	72759	„	Aden u. rothen Meere.
Myrrha	2925	„	=	36816	„	rothen Meere.
Olibanum	14000	„	=	100933	„	rothen Meere.

Dagegen *ausgeführt:*

Gummi arab.	2677	Centner	nach	England.
Semen Lini	55272	„	„	England.
Semen Lini	11150	„	„	Nordamerika.
Olibanum	12972	„	„	England.

Von *Calcutta* sind in dem Rechnungsjahr vom 1. April 1865 bis 31. März 1866 exportirt worden:

Catechu	10616	Centner	nach	England.
Catechu	7004	„	„	Nordamerika.
Curcuma	28763	„	„	?
Oleum Lini	8960	Gallonen	„	?
Semen Lini	1097642	Centner	„	England.
Semen Lini	517430	„	„	Nordamerika.
Nuces Vomic.	1355	„	„	England.
„ „	1446	„	„	Nordamerika.
Semen Papav.	229617	„	„	England (nichts nach Amerika).

Oleum Ricini 716593 Gallonen, davon
- 261593 nach England.
- 126858 „ indisch. Häf.
- 103302 „ N. Amerika.
- 55252 „ N. S. Wales.
- 37000 „ Mauritius.
- 30054 „ Frankr. etc.

Oleum Sinapis 55,804 Gallonen }
Semen Sinapis 903,171 Centner } von Sinapis dichotoma?

Moschus für
- 13404 Rupien nach England.
- 613 „ „ Nordamerika.
- 1325 „ „ dem arabischen Busen.

Der Centner beträgt hier 112 Pfund = 50,802 Kilogrammen, und 1 Gallone = 4,543 Liter. 10 Rupien sind = 1 Pfund Sterl. Die Artikel für Aloe und für Opium habe ich schon S. 41 und 108 vorgelegt. In Betreff der

Myrrha bemerkt Flückiger, dass man in Indien die wahre und gute *Herabole* und die in weit grösserer Menge angebrachte geringere und falsche Sorte *Bysobale* nenne. — Die Herkunft so grosser Mengen von

Olibanum weist wiederum klar aus, dass derselbe wohl über Indien kommt, aber in Indien selbst nicht für den Export nach Europa gewonnen wird (Jahresb. für 1864 S. 108).

II. Pharmacie.

a. Apparate und Geräthschaften.

Thermometer. Mierzinsky (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 414) weist nach, dass die zur Umrechnung der Fahrenheit'schen Thermometergrade auf Celsius'sche Grade gewöhnlich angewandte Formel

$$C^{\circ} = \frac{(F - 32^{\circ}) \times 5}{9}$$

nicht richtig seyn kann, weil man dabei voraussetze, dass 100° C = 212° F. entsprechen. Nun aber wird in England der Siedepunkt von 212° F. bei 30 englischer Zollhöhe der Quecksilbersäule (gleich 761,9862 Millimeter) angenommen, während man sonst den Siedepunkt des Wassers bei 760 Millimetern der Quecksilbersäule bestimmte. Zieht man nun dieses, sowie die Intensität der Schwerkraft der verschiedenen Orte ausserhalb Englands resp. Londons in Betracht, so muss die Formel zur genauen Berechnung von Fahrenheit'schen Graden auf Celsius'sche die folgende

$$C^{\circ} = \frac{(F - 32^{\circ}) \times 100{,}08066}{180}$$

werden, und ein genaues 100theiliges Thermometer wird dann nicht 100 sondern 100,08066 zeigen.

Extractions-Apparat für Aetherauszüge. Ein einfacher und überall leicht herstellbarer Apparat dieser Art ist von Storch (Zeitschrift für analyt. Chem. VII, 68) angegeben und mit einem Holzschnitt versinnlicht worden, aber auch ohne den letzteren verständlich:

Er besteht aus einem gewöhnlichen Kolben, in dessen oberer Mündung das dünne Ende eines geraden abgesprengten Retortenhalses mittelst eines Korks luftdicht befestigt ist. Die obere weitere Mündung des Retortenhalses ist mit einem Kork geschlossen, in welchen eine mit dem Kork im Innern endigende Glasröhre eingesteckt worden, die aussen möglichst lang, fast rechtwinklig, aber nach oben gerichtet abgebogen ist, und welche während der Operation stets abgekühlt erhalten wird, damit sich der weggehende

Aetherdampf darin condensiren und wieder zurückfliessen kann. Die untere Mündung des Retortenhalses ist mit Baumwolle geschlossen, in die man eine Glasröhre eingeschoben hat, welche unterhalb der Baumwolle im Kolbenhalse schief abgeschnitten ist, und welche in dem Retortenhalse bis nahe unter den oberen Kork seitwärts von der Abkühlungsröhre etwas vorbei hinaufragt. Will man nun mit Aether extrahiren, so bringt man denselben in den Kolben, die auszuziehende Substanz aber in den Retortenhals auf die Baumwolle so weit nach oben, dass die mit derselben befestigte Röhre oben noch wenigstens $^1/_2$ Zoll frei bleibt. Damit nun von der Substanz nichts in diese Röhre und dadurch weiter in den Kolben fallen kann, ist auch sie oben mit etwas Baumwolle verstopft. Erhitzt man nun den Aether im Kolben, so durchstreichen seine Dämpfe das mit Baumwolle befestigte Glasrohr, gelangen oben in das Kühlrohr, werden hier verdichtet, fliessen zurück und tropfen als heisser flüssiger Aether auf die auszuziehende Substanz, der dann diese durchdringt, durchwandert, alle in ihm löslichen Theile aus derselben aufnimmt und nun als Lösung durch die Baumwolle filtrirend in den Kolben zurückkommt, worauf er, wenn man diesen heiss erhält, denselben Kreisgang wiederholt, bis er am Ende bei der Zurückkunft nichts Aufgelöstes mehr mitbringt, die Substanz also an den in ihm löslichen Theilen erschöpft hat, während die Aetherflüssigkeit in dem Kolben dieselben aufgelöst enthält.

Deplacirungs-Apparat. Ein solcher neuer und, wie es scheint, ganz zweckmässiger Apparat ist von Lalieu (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 193) angegeben worden. Da derselbe aber ohne die hinzugefügte Zeichnung nicht wohl aufzufassen steht, so muss ich hier darauf hinweisen.

Derselbe (Am angef. O. p. 385) hat ferner zur Bereitung der Extracte seinen schon früher angegebenen

Appareil à déplacement continu noch mehrfach verbessert, in dieser verbesserten Art beschrieben und durch Holzschnitte versinnlicht. Ich kann hier ebenfalls nur darauf hinweisen.

Presse. Reynen (N. Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1868 p. 232) hat eine neue Schraubenpresse für pharmaceutische Laboratorien construirt, beschrieben und durch Zeichnung versinnlicht, welche jeden Wunsch der Apotheker erfüllen soll, und welche nach der Zeichnung auch sehr zweckmässig erscheint, aber da sie ohne dieselbe nicht verständlich genug besprochen werden kann, so muss ich hier darauf hinweisen.

Snoep (das. p. 321) hat an dieser Presse noch einige Verbesserungen angebracht, wodurch namentlich die Handhabung derselben erleichtert wird.

Burette. Für die in neuerer Zeit immer mehr in Anwendung kommenden Maasanalysen hat Wittstein (Vierteljahrsschrift für

practische Pharmacie XVI, 567) eine Burette angegeben, welche nicht allein eben so einfach construirt, als leicht und sicher zu handhaben ist, sondern auch sämmtliche sonstigen Uebelstände hinwegzuräumen sich bestrebt, welche Jeder, der eine Burette häufig zu benutzen hat, an der früheren Glashahn-Burette und an der diese wiederum verdrängten Quetschhahn-Burette sicher erfahren haben wird.

Diese neue Burette besteht nur aus *einer* im Inneren 0,010 Meter weiten und 0,450 Meter langen Glasröhre, welche oben am äussersten Rande nur wenig erweitert und abgerundet ist. Von den 0,450 M. Länge sind am oberen Ende 0,025 M. und am unteren Ende ebenfalls 0,025 M. frei, d. h. ohne Eintheilung; die dazwischen liegenden 0,400 M. fassen genau 40 Cubik-Centimeter und jeder Cubik-Centimeter ist wieder in 10 gleiche Theile getheilt, so dass also jeder C.-C. eine Höhe von 0,010 M. hat und der zwischen je 2 Theilstrichen befindliche Raum 0,001 Meter beträgt. Unten endigt die Burette in einen kurzen und nur 0,012 M. betragenden Kegel, der so eng durchbohrt ist, dass die Spitze einer gewöhnlichen Stecknadel, von aussen eingeführt, kaum 0,002 Meter tief hineindringen kann.

Füllt man diese Bürette bis zum oberen Ende der Eintheilung mit Wasser, so läuft dasselbe, wenn man sie senkrecht hält, anfangs zwar in einem ununterbrochenen und so feinen Faden ab, dass die Verminderung in der Röhre an der Skala von Strich zu Strich deutlich verfolgt werden kann. Nachdem aber etwa $^1/_3$ des Wassers so abgelaufen ist, erfolgt die weitere Entleerung nur tropfenweise und allmälig immer langsamer, so dass das letzte $^1/_6$ dazu mehr als 1 Stunde bedarf. Will man aber das Wasser zum schnelleren Ablaufen bringen, so ist dazu ein künstlicher Druck auf seine Oberfläche nöthig, den man dadurch ausüben kann, dass man über das obere Ende der Röhre eine Kappe von Caoutchouc zieht und deren Fläche in die Röhre hinabdrückt. Eine solche Kappe könnte inzwischen auch die entgegengesetzte Wirkung ausüben, d. h. den Ausfluss des Wassers ganz unterbrechen, wenn man sie fest anschnüren würde. Das wäre aber unbequem und, wenn die Burette wieder eingesetzt werden soll, wegen des nothwendigen Wiederentfernens des Verbandes doppelt lästig. Statt dessen ist nun auf die obere Mündung der Burette eine Glasplatte von etwa 0,050 M. Durchmesser geschliffen. Obgleich nun diese Platte sehr gut schliesst, so übt doch das blosse Bedecken der Mündung damit noch keine oder kaum eine Wirkung aus, d. h. das Auslaufen wird dadurch kaum verzögert. Drückt man die Platte mit dem Finger an, so sieht man schon mehr Erfolg; bestreicht man aber die Platte vor dem Auflegen dünn mit Fett (am besten mit Butter) und drückt sie nun an, entweder mit einem Finger oder besser durch Auflegen eines etwa 120 Grammen wägenden Bleiklumpens, so verwandelt sich das Auslaufen im obersten Drittel der Burette in Tröpfeln und hört, nachdem 6 bis 8 Tropfen gefallen sind, wieder ganz auf; im mittleren Drittel fallen nur noch

2 bis 3 Tropfen, und im untersten Drittel hört gleich alles Tröpfeln auf. Die Burette kann dann bei völliger Ruhe stundenlang stehen, ohne dass sich unten auch nur ein Tropfen ansammelt.

Zu Titrirversuchen füllt man die Burette, nachdem man das untere Ende derselben durch Stellen in eine Porcellanschale oder mit dem Finger geschlossen hat, bis zu einem beliebigen Theilstriche an, legt auf die obere Oeffnung die mit Fett bestrichene Glasplatte, beschwert sie mit dem Gewichtsstück, macht das untere Ende frei und merkt sich, wenn kein Tropfen daraus mehr abfällt, den Stand der Flüssigkeit an der Skala. Hierauf schreitet man zur Analyse, indem man durch vorsichtiges Schieben der Glasplatte, damit Luft eintreten kann, das Auslaufen oder Auströpfeln wieder herstellt und regulirt.

Eine solche Burette mit aufgeschliffener Glasplatte ist bei J. Greiner in München für 3 Gulden zu kaufen.

Tropfenzähler. Ueber die Einflüsse auf die Grösse und das Gewicht der Tropfen von Flüssigkeiten hat Lebaigne (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VII, 81—93, 217 und 246—251) eine Reihe sehr gründlicher Versuche angestellt und auf die dabei erhaltenen Resultate einen sehr einfachen Tropfenzähler gegründet, mit dem man eben so einfach als sicher arbeiten kann, sowohl in der pharmaceutischen wie medicinischen Praxis, und welcher darin alle bisherigen, also auch den von Salleron (Jahresb. für 1863, S. 74) zu übertreffen scheint. Derselbe berücksichtigt zwar speciell die Forderungen der französischen Pharmacopoe, ist aber offenbar auch allerwärts anwendbar.

Dieses Instrument besteht aus einer geraden Glasröhre, deren Länge und Weite je nach der Anwendung, welche man davon für dispensirte flüssige Arzneimittel oder für grössere Mengen von flüssigen Mitteln in den Standgefässen bei der pharmaceutischen Praxis machen will, zweckmässig gewählt wird. Das untere Ende dieser Glasröhre ist in eine von der weiteren Röhre kurz ab verlaufende, völlig cylindrische und nicht nach dem unteren Ende hin sich verjüngende, genau 3 Millimeter (Röhrchen und Glaswände zusammen) dicke Capillarröhre ausgezogen, in Folge dessen, wie weit auch die obere Röhre ist, jeder aus der unteren Mündung hervorkommende Tropfen von reinem *Wasser* bei + 15° genau 5 Centigrammen, 20 Tropfen mithin gerade 1 Gramm wägen.

Das obere Ende der Röhre ist kurz eingezogen und zu einer hohlen, die Röhre ganz abschliessenden Kugel ausgeblasen. Etwa 3/4 Zoll nach unten, von der Stelle der Röhre an, wo sie sich zu der, einem runden Knopf sehr ähnlich aussehenden hohlen Kugel etwas verdünnt, sind seitwärts zwei kleine, nahe übereinander befindliche Löcher in die Röhre eingebohrt, so dass man diese durch einen durchbohrten Kork bis an die Knopfkugel in der Art einschieben kann, dass das obere Loch dicht unter dem Kork noch offen bleibt. Mittelst dieses Korks kann man dann den Tropfenzähler so in den Hals eines Glases einsetzen, dass die Röhre bis

nahe auf den Boden in die Flüssigkeit hinabreicht und der Kork die Mündung des Glases verschliesst. Die beiden oben an der Röhre angebrachten Löcher haben einen mehrfachen, leicht einzusehenden Zweck: zunächst geht dadurch die Luft aus der Röhre weg, wenn sich dieselbe beim Eintauchen in die Flüssigkeit mit derselben durch die Capillarröhre füllt, weshalb auch dieses Eintauchen entsprechend langsam geschehen muss, ehe man sie in dem Glase mit dem Kork abschliesst; dann dringt durch dieselben die nöthige Luft hinein, wenn man den Tropfenzähler herauszieht und die Flüssigkeit abtropfen lässt; und endlich haben sie den Zweck, dass, wenn aus dem Glase die Flüssigkeit so weit verbraucht ist, um nicht mehr durch die nicht ganz auf den Boden des Glases reichende Capillarröhre eindringen zu können, durch sie dieser Rest dadurch einfach in den Tropfenzähler gebracht werden kann, dass man das mit ihm geschlossene Glas umkehrt, worauf dieser Rest durch die beiden Löcher eindringt, und in den oberen Kugelknopf gelangt, woraus er beim Wiederumkehren in die Röhre fliesst und durch deren Capillarröhre abtropft.

Für alle Fälle haben die Gläser mit den Flüssigkeiten zweckmässig eine cylindrische Gestalt.

Es ist klar, dass alle Tropfen von Wasser, welche aus diesem Tropfenzähler abfallen, eine völlig gleiche Bedeutung haben, weil sie ohne irgend einen verändernd wirkenden Druck daraus hervorkommen, aber wesentlich zu beachten ist dabei hier 1) dass das Wasser nicht wärmer und auch nicht kälter als +15° ist, indem das Gewicht eines jeden Tropfens für alle Mal 1 Grad Temperatur um 0,00012 Grammen ab- und zunimmt, 2) dass der Durchmesser der Capillarröhre (Röhrchen und Wände zusammen) nicht mehr und nicht weniger als 3 Millimeter beträgt, denn für jeden Millim. grösseren oder geringeren Durchmesser wägen alle Mal 100 Tropfen 1,3 Grammen mehr oder weniger; 3) dass man bei dem Abtropfenlassen den Tropfenzähler möglichst senkrecht hält, indem bei einer geneigten Haltung das Gewicht der Tropfen in dem Verhältnisss von 15 : 10 variiren kann, und 4) dass die Capillarröhre völlig rein erhalten wird.

Hat man nun einen solchen Tropfenzähler richtig hergestellt und für reines Wasser von +15° justirt, so ist er mit Berücksichtigung derselben Regeln auch für jede andere Flüssigkeit zu gebrauchen, nachdem man bei jeder derselben, wie leicht einzusehen, noch genau ermittelt hat, wie viele aus dem Instrument hervorkommende Tropfen davon ebenfalls 1 Gramm wägen, um sie danach für jede andere Gewichtsmenge vermehren oder vermindern zu können. Dabei wird man die Erfahrung machen, welche auf den ersten Blick überraschen könnte, dass die Tropfen von allen anderen specifisch schwereren (z. B. Schwefelsäure, Chloroform etc.) und specifisch leichteren (wie z. B. Schwefeläther etc.) Flüssigkeiten viel aber ungleich kleiner sind, daher eben so viel weniger wägen, und dass von ihnen allen ungleich viel mehr Tropfen erhalten werden, welche zusammen z. B. 1 Gramm wägen, wie sol-

ches auch schon aus der im Jahresberichte für 1865, S. 41 mitgetheilten und in einer anderen weniger genauen Art ermittelten Tabelle leicht aufgefasst werden kann.

Ausser der grossen Einfachheit und der noch durch kein anderes Instrument erreichten Genauigkeit gewährt dieser Tropfenzähler noch den Vortheil, dass man ihn, da er bloss aus Glas besteht, für die ätzendsten Flüssigkeiten in Anwendung bringen kann, ohne verdorben zu werden.

Colatorien. Bekanntlich haben die gewöhnlichen *Seihetücher* von Flanell die unangenehme Eigenschaft, dass sie sich beim wiederholten Gebrauch verfilzen und dann nicht mehr gut durchlassen, sowie die von Beuteltuch den Uebelstand, dass sie ungeachtet ihres feinen Gewebes nicht klar durchlassen und sich leicht verstopfen. Aus der „Pharmac. Presse“ für 1868, S. 110 wird nun in dem „N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 42) mitgetheilt, dass nach den Erfahrungen von Utermark in Bautzen der sogenannte Barchent oder Parchent alle diese Uebelstände nicht darbietet. Derselbe soll die feinsten Unreinigkeiten zurückhalten und beim Gebrauch sich nicht verfilzen. Diese Erfahrung verdient beachtet zu werden.

Filtrirpapier. Albers (Archiv der Pharmac. CLXXXIV, 77) erinnert an die Nothwendigkeit, das Filtrirpapier für pharmaceutische Zwecke, für gerichtlich chemische Untersuchungen etc. stets sorgfältig auf Blei zu prüfen, was er wiederholt darin gefunden habe; namentlich hat er es als die Quelle des Blei's erkannt, welches bei der Visitation einer Apotheke in Liquor Kali acetici gefunden worden war.

Krüger (Dingl. Polyt. Journal CLXXX, 413) hat ferner ein Filtrirpapier bekommen, welches durchgehendem Wasser die Eigenschaft ertheilte, mit Chlorbarium auf Schwefelsäure zu reagiren, und welches demnach Gyps oder ein anderes schwefelsaures Salz enthielt.

Es ist gut, dass einmal wieder mehrseitig auf unzulässiges Filtrirpapier aufmerksam gemacht und zur Prüfung desselben angeregt wird, indem ja in filtrirte Flüssigkeiten verschiedene Körper dadurch hineinkommen können, deren Quelle sonst räthselhaft bleiben würde.

Wegen der Anwendung von alten Tapeten etc. zu Papiermassen dürfte wohl auch auf Kupfer und Arsenik darin gefahndet werden müssen.

Reagens-Papiere. Ein solches höchst empfindliches auf Ammoniak lehrt Selle (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 168) aus dem oberen schön dunkelbraunen Theil der Blüthen von der König-Wilhelm-Hyacinthe bereiten. Der von den Blüthenhüllen abgeschnittene Theil wird getrocknet, fein gepulvert, und dieses Pulver von allemal 10 Blüthen mit 20 Cub.-Centim. 90procentigem Alko-

hol digerirt, die gebildete Tinctur abfiltrirt, mit derselben ½ Bogen schwedischen Filtrirpapiers gleichmässig durchtränkt und getrocknet. Das so schön blau gefärbte Papier wird durch Ammoniakgas bald, nach dem Anfeuchten aber sogleich schön grün, und es soll sich dabei höchst empfindlich zeigen. Die extrahirten Blüthentheile werden beim Trocknen wieder blau und können dann noch einmal zum Ausziehen mit Alkohol und Färben von anwendbarem Papier benutzt werden.

b. Operationen.

Dialyse. Ueber diese Operation (Jahresb. für 1863 S. 75 und 1867 S. 193) in Rücksicht auf ihre allgemeine Wichtigkeit, wissenschaftliche Bedeutung und auf ihre practische Ausführung ist von Hager (Centralhalle 151—154, 159—163 und 175) eine auf die Angaben von Graham etc. und auf eigene Versuche gegründete Abhandlung herausgegeben und dieselbe überall da, wo es zweckmässig schien, mit den die verschiedenen Apparate dazu vorstellenden Holzschnitten ausgestattet worden. Diese sehr interessante Arbeit gestattet keinen genügenden kürzeren Auszug, und da sie zu umfangreich ist, um hier unverkürzt aufgenommen zu werden, so kann ich nur auf sie selbst verweisen mit dem Bemerken, dass ich das, was darin über das „Ferrum oxydatum solubile s. dialysatum" vorkommt, weiter unten bei diesem neuen Mittel unter den Eisenpräparaten aufführen werde.

Destillation. Pellogio (Zeitschrift für analytische Chemie VI, 396) hat eine einfache Vorrichtung angegeben, um das bekanntlich so unangenehme und selbst gefährlich werdende stossende Sieden beim Destilliren gewisser Flüssigkeiten zu vermeiden. Man steckt nämlich durch den Kork des Tubus an der Retorte ein Glasrohr ein, welches bis nahe auf den Boden der Flüssigkeit reicht, und welches aussen seitwärts rechtwinklich umgebogen und am äussersten Ende zu einem offen bleibenden Haarröhrchen ausgezogen worden ist. Hat man eine den Kork angreifende Flüssigkeit zu destilliren, so muss die Glasröhre so dick gewählt werden, dass sie die Oeffnung der Tubulatur schon ziemlich selbst ausfüllt und darauf durch Kitt vollends gedichtet werden kann.

Flüssigkeiten, wie roher Holzgeist, concentrirte Schwefelsäure und eine Mischung von Petroleum mit Wasser, welche gar sehr stossend sieden, destillirten mit dieser einfachen Vorkehrung ganz ruhig.

Die Erklärung, wie die durch das Glasrohr zugeführte höchst geringe Menge von Luft das stossende Sieden verhindert, will Pellogio ermitteln und demnächst mittheilen. Hierbei erinnere ich an die Angaben von Donny (Jahresb. für 1849, S. 87), zufolge welcher jede Flüssigkeit stossend siedet, welche kein beständiges Gas absorbirt enthält, sowie an die von Redwood (daselbst), nach

welchen das stossende Sieden verhindert werden kann, wenn man die Retorte im Innern versilbert oder, wo Silber angegriffen wird, verplatinirt.

c. Pharmacie der unorganischen Körper.

1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

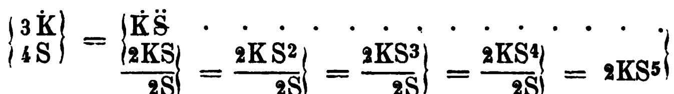
Hydrogenium. Wasserstoff.

Aqua fontana. Ueber die Nachweisung und Bestimmung organischer Substanzen in Mineral- und Trinkwassern sind in jüngster Zeit mehrere Untersuchungen ausgeführt und deren Resultate mitgetheilt worden. Arbeiten dieser Art gehören nun zwar ganz in den Bereich der analytischen Chemie, aber da auch der Pharmaceut in die Lage kommen kann, solche Untersuchungen auszuführen, so will ich, da ein so ausführliches Referat über die betreffenden Arbeiten, wie es zu einer erfolgreichen Verwendung erforderlich ist, die Grenzen dieses Berichts zu weit üaerschreiten würde, wenigstens die Quellen der Abhandlungen hier nachweisen, welche mitgetheilt worden sind von Heintz (Zeitschrift für analytische Chemie V, 11), Löwe (daselbst S. 23), Kubel (Anleitung zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig, 1866. Bei Vieweg), Schulze (32. Jahresbericht des Rostocker Gewerbe-Vereins), Goppelsröder (Verhandlungen der Basler naturforschenden Gesellschaft. Basel 1867, S. 46), Schacht (Archiv der Pharmacie CLXXXV, 10), Bellamy (Journ. de Pharm. et de Ch. 5. Ser. VII, 93).

Aqua destillata. Um chemisch reines und namentlich von organischen Stoffen freies Wasser zu erzielen, empfiehlt Stas (Zeitschrift für analyt. Chemie VI, 417) das Wasser (Brunnenwasser, Regenwasser etc.) mit einer angemessenen Menge von mangansaurem Kali (4 bis 5 Proc. von der grünen Lösung, wie man sie direct durch Behandeln der Schmelze von Braunstein, chlorsaurem Kali und Kalihydrat mit Wasser erhält) zu vermischen, 24 Stunden lang stehen zu lassen, darauf mit dem so behandelten Wasser eine Blase bis zu nahe $^4/_5$ zu füllen, etwa noch 2 Liter von obiger grünen Manganlösung und 2 Liter Kalilauge zuzusetzen und nun zu destilliren, indem man das erste $^1/_{20}$ vorab nimmt und weggiesst und das folgende Wasser auffängt. Bei sorgfältig ausgeführter Destillation ist das erhaltene Wasser nun in so weit rein, dass es nur noch etwas Ammoniak enthält, zu dessen Entfernung man es noch einmal mit einer geringen Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak destillirt.

Sulphur. Schwefel.

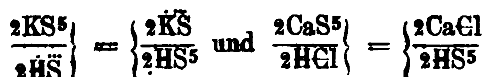
Sulphur praecipitatum. Bekanntlich soll nach allen neueren Pharmacopoeen der *gefällte Schwefel* (Schwefelmilch) nicht mehr mit Kalilauge, sondern statt derselben mit Kalkmilch dargestellt werden, und sind auch die Processe bei der Bereitung der zum Fällen der Schwefelmilch bestimmten Lösung gewiss analog dieselben, wie bei der Kalilauge, denn während sich mit dieser nach



$$\left.\begin{matrix}3\dot{K}\\4S\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\dot{K}\ddot{S} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \frac{2KS}{2S}\end{matrix}\right. = \frac{2KS^2}{2S} = \frac{2KS^3}{2S} = \frac{2KS^4}{2S} = 2KS^5$$

aus allemal 3 Atomen Kali und 4 Atomen Schwefel zunächst eine Lösung von 1 Atom unterschwefligsaurem Kali und 2 Atomen einfach Schwefelkalium erzeugt, welche letzteren dann bei dem Behandeln mit immer mehr Schwefel in der Wärme durch allemal 2 Atome Schwefel stufenweise in höhere Schwefelverbindungen übergehen, bis man die Grenze derselben erreicht und nun allemal 2 Atome fünffach Schwefelkalium neben dem unverändert gebliebenen 1 Atom unterschwefligsaurem Kali in der Lösung hat, bekommt man durch das vorschriftsmässige Kochen der Kalkmilch mit Schwefel natürlich ganz analag am Ende eine gemeinschaftliche Lösung von unterschwefligsaurem Kalk = $\dot{C}a\ddot{S}$ und fünffach Schwefecalcium = CaS^5 in dem Atomverhältniss von ebenfalls 1 : 2, und theoretisch angesehen müsste sich diese Lösung gegen Säuren auch ebĕn so, wie die mit Kali, verhalten und damit eine gleich beschaffene Schwefelmilch abscheiden, wenigstens sind zur völligen Bindung des Kalis oder Kalks für je 1 Atom $\dot{K}\ddot{S}$ oder oder $\dot{C}a\ddot{S}$ und 2 Atome KS^5 oder CaS^5 auch 3 Atome Säure ererforderlich. Da aber bei dieser oder bis zur sauren Reaction hinzugefügten Menge von Säure die $\ddot{S}$ in der Flüssigkeit frei wird, die sich dann in $\ddot{S}$ und in Schwefel spaltet, welcher, da er bei seiner Abscheidung keinen Schwefelwasserstoff bindet, daher auch keine wahre Schwefelmilch erzeugt, das Präparat missfarbig etc. macht, so empfahl man schon früher, als man eine Erklärung darüber zu geben versuchte, die Fällung vorsichtig auszuführen und dabei noch etwas unausgefällt zu lassen, um dabei, wie wir später erklären lernten, diesen Schwefel aus der $\ddot{S}$ von dem Präparate auszuschliessen. Wie dieses nun aber allein nur möglich ist, habe ich schon im Jahresberichte für 1845 S. 76 ganz speciell dargelegt. Es ist klar, dass dann, wenn solches direct möglich wäre, zur Zersetzung von je $1\dot{K}\ddot{S}$ oder $1\dot{C}a\ddot{S}$ und $2KS^5$ oder CaS^5 nur 2 Atome Säure als nöthig erscheinen, weil ja das $\dot{K}\ddot{S}$ oder $\dot{C}a\ddot{S}$ intact bleiben müsste. Jedenfalls resultirt die wahre Schwefelmilch nur aus den $2KS^5$ oder $2CaS^5$ und so lange man die Schwefelmilch für bloss fein zertheilten Schwefel oder für ein Hydrat davon hielt,

nahm man bekanntlich an, dass die 2 Atome Säure mit den $2KS^5$ oder $2CaS^5$ nach

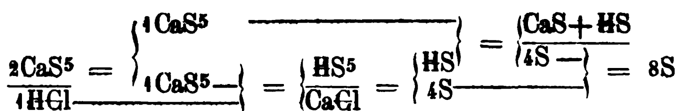


$$\frac{2KS^5}{2H\ddot{S}}\Big\} = \Big\{\frac{2\dot{K}\ddot{S}}{2HS^5} \text{ und } \frac{2CaS^5}{2HCl}\Big\} = \Big\{\frac{2CaCl}{2HS^5}$$

zunächst einerseits 2 Atomen Kalisalz oder Kalksalz erzeugten und anderseits 2 Atome fünffach Schwefelwasserstoff = $2HS^5$, welche dann bei ihrem Auftreten in der verdünnten Flüssigkeit sogleich zerfielen zu $2HS$ und zu 8 Atomen Schwefel, der sich nun in Gestalt von Schwefelmilch abscheide, womit man auch die Ausbeute an derselben in der Praxis übereinstimmend fand. Nachdem man dann aber in dieser Schwefelmilch einen zwar nicht grossen und auch jetzt noch nicht quantitativ bestimmten Gehalt an HS^5 (warum ich diesen fünffach Schwefelwasserstoff darin annehme, werde ich weiter unten erörtern) als wesentlich derselben angehörig fand, musste die Theorie über die Bildung der Schwefelmilch natürlich mit der Annahme erweitert werden, dass bei der Spaltung des HS^5 ein gewisser kleiner Theil davon mit dem aus der ungleich grösseren Menge desselben austretenden Schwefel zu Schwefelmilch in Verbindung trete und bleibe.

Dass man zur Fällung der Schwefelmilch aus der mit Kalilauge bereiteten Lösung eben sowohl Schwefelsäure als auch Salzsäure anwenden kann, dagegen zu der mit Kalkmilch dargestellten Lösung nothwendig Salzsäure anwenden muss, um eine starke Beimischung von schwefelsaurem Kalk zu vermeiden, darf ich hier wohl als bekannt voraussetzen, bringe diese Nothwendigkeit aber doch wieder in Erinnerung, weil man nicht allein früher (Jahresb. für 1844 S. 76) aus Unkenntniss oder Betrug, sondern auch neuerdings wieder (Jahresb. für 1867 S. 195) durch Anwendung von Schwefelsäure einen grossen Gehalt von Gyps hineingebracht hat.

Nun aber hatte man bei einem aufmerksamen Operiren nach den Vorschriften der neueren Pharmacopoeen mit Kalkmilch etc. schon längst die Beobachtung gemacht und diese durch Nachprüfungen zur Thatsache bestätigt, dass wenn man zu einer Flüssigkeit für je $1Ca\ddot{S}$ und $2CaS^5$ auch nur 1 Atom Salzsäure setzt, sich ohne, oder wegen nachher anzuführender Neben-Umstände unvermeidlich, mit nur geringer Entwickelung von Schwefelwasserstoff schon alle daraus erzielbare Schwefelmilch abscheidet und dass die davon dann abfiltrirte Flüssigkeit zwar noch gelb gefärbt ist, aber mit mehr Salzsäure nur reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, ohne noch Schwefelmilch fallen zu lassen, wiewohl sie später den Schwefel langsam absetzen kann, welcher sich aus der, durch hinreichend hinzugekommene Salzsäure frei gemachten unterschwefligen Säure abspaltet. Diese Thatsache forderte natürlich auch eine entsprechende Veränderung in der Theorie über die Erzeugung der Schwefelmilch, und hat man angenommen, dass der Fällungsprocess nach der Gleichung:



in der Art verlaufe, dass sich das Atom Salzsäure zuerst mit nur 1 Atom CaS^5 in CaGl und in HS^5 umsetze, dass sich dieser HS^5 sogleich spalte in 4S, welche als Schwefelmilch niederfielen, und in HS, der sich mit dem zweiten Atom CaS^5 verwandele in 4S, die ebenfalls als Schwefelmilch niederfielen, und in Calciumsulfhydrat = CaS + HS, welches gelöst bleibe, die gelbe Farbe der Flüssigkeit bedinge, und welches mit mehr Salzsäure die leicht erklärliche reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff ohne alle Fällung von Schwefelmilch veranlasse, und hat namentlich Duflos in seinem vortrefflichen „Chemischen Apothekerbuche. 5. Aufl. 1867 S. 101" dieser Theorie den klarsten Ausdruck gegeben. Inzwischen war diese Theorie, wie plausibel sie auch die in der Praxis gemachten Erfahrungen erklärte, bisher doch immer nur noch eine wahrscheinliche Annahme geblieben. Nun aber hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 499) sie durch einen sehr sinnreichen Versuch als richtig über alle Zweifel erhoben, nämlich dadurch, dass er in eine Lösung von reinem CaS^5 gasförmigen Schwefelwasserstoff = HS einleitete und dadurch 4S als Schwefelmilch ausgefällt und eine gelbe Lösung von Kaliumsulfhydrat = KS + HS bekam.

Bei der bekannten unreinen Beschaffenheit sowohl des Kalks als auch des Schwefels kann natürlich die zu einer solchen Fällung nöthige Menge von Salzsäure nicht genau berechnet und hinzugefügt werden, sondern man kann sie nur ungefähr abschätzen und dann, wie auch die neuesten Pharmacopoeen fordern, in kleinen Portionen unter starkem Umrühren zusetzeu, bis etwas von der abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure nur noch ganz schwach oder gar nicht mehr durch Schwefelmilch getrübt wird, wenn man die Vortheile der neuen Theorie erzielen will, wie ich sie gleich nachher anführen werde. Die abfiltrirte Elüssigkeit ist dann noch gelb, reagirt schwach alkalisch, entwickelt aus ihrem Gehalt von CaS + HS durch Salzsäure ohne Fällung von Schwefelmilch reichlich Schwefelwasserstoff etc.

Bei richtiger Verfolgung dieser Theorie in der Praxis erzielt man folgende, auch von Frederking aufgezählte Vortheile.

a. Mit dem 1 Atom Salzsäure auf je 4 CaS und $2CaS^5$ kann man die sonst bei Anwendung von 2 und mehr Atomen Salzsäure so reichlich auftretende und dadurch höchst lästig werdende Entwickelung von Schwefelwasserstoff theoretisch wohl ganz vermeiden, in der Praxis aber nnr auf ein mögliches und wenig lästig werdendes Minimum reduciren, weil die Salzsäure, wenn man sie auch in kleinen Portionen zufügt und diese durch Umrühren sofort zu vertheilen sucht, doch da, wo sie hinfällt, wenigstens in ihrer nächsten Umgebung für einige Augenblicke im Ueberschuss vorhanden ist und wirkt, also entsprechend kleine Mengen von

Schwefelwasserstoff frei macht, und wenn daher Mohr in seinem Commentar zur Preuss. Pharmacopoe dabei eine reichliche Entwickelung des Schwefelwasserstoffs von vorn herein auftreten lässt, so kann dieselbe wohl nur durch einen jedesmaligen zu grossen Zusatz von Salzsäure bedingt worden seyn.

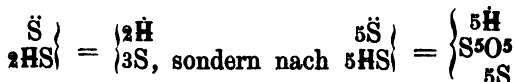
b. Mit dem 1 Atom Salzsäure erhält man eben so viel Schwefelmilch, wie mit 2 und mehr Atomen Salzsäure, nämlich nach Rechnung $^2/_3$ des angewandten Schwefels; mehr kann überall nicht erhalten werden und wegen unvermeidlicher Verluste in der Praxis meist etwas weniger.

c. Nach Mohr soll die erhaltene Schwefelmilch frei von Schwefelarsenik seyn, auch wenn man arsenhaltigen Schwefel und arsenhaltige rohe Salzsäure anwendet, weil das in der Flüssigkeit bleibende Calciumsulfhydrat = $CaS + \text{Ḣ}S$ das Schwefelarsenik aufgelöst zurückhalte. Ob und wie Mohr diese Angabe durch specielle Versuche begründet hat, ist mir nicht bekannt, was meiner Ansicht nach aber für dieselbe nöthig ist, der ich eine Lösung von arsenhaltigem Schwefel in Kalilauge mit Schwefelsäure zu 20 Fractionen Schwefelmilch nach einander gefällt habe und in jeder derselben mehr oder weniger Arsenik deutlich nachweisen konnte. Bei der Lösung des Schwefels in Kalkmilch und Fällung mit Salzsäure könnte sich dieses jedoch möglicherweise anders verhalten. — Wäre Mohr's Angabe nun auch richtig, so könnte die Schwefelmilch doch Schwefeleisen enthalten und dadurch missfarbig seyn, (was bei Anwendung von überschüssiger Säure nicht der Fall ist); aber dieses Schwefeleisen ist dann, wie auch die Pharmacopoeen vorschreiben, leicht mit verdünnter Salzsäure aus der gefällten und gewaschenen Schwefelmilch auszuziehen, um nach neuem Auswaschen und Trocknen ein vorschriftsmässiges Präparat zu werden.

d. Nach Mohr soll sich endlich bei der Anwendung von nur 1 Atom Salzsäure kein $\text{Ḣ}S^5$ erzeugen und der Schwefelmilch mechanisch beimischen, wodurch dieselbe, wenn man den $\text{Ḣ}S^5$ auch nicht darin sehen könne, einen unangenehmen Geruch nach Schwefelwasserstoff bekomme.

Frederking erinnert endlich noch an die Vorschrift von Wittstein in dessen „Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate. 4. Auflage S. 792“, nach welcher man die filtrirte Lösung des Schwefels in Kalkmilch mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzen soll. Das Resultat ist nach den vorstehenden Erörterungen völlig klar, und man erhält demnach unter reichlicher und dadurch lästig werdender Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht mehr Schwefelmilch, wie mit $^1/_3$ der dazu nöthig werdenden Salzsäure. Das Präparat enthält, wie Wittstein ausdrücklich bemerkt, Schwefelarsenik, wenn die angewandten Materialien arsenikhaltig waren, und die abfiltrirte Lauge enthält, ausser Chlorcalcium, absorbirt zurückgehaltenen Schwefelwasserstoff und die in Freiheit gesetzte unterschweflige Säure = $\ddot{S}$, und aus beiden resultirt in doppelter Weise all-

mälig nachfallender Schwefel (dessen Einmengung man durch rasches Abfiltriren vermeiden muss, weil er reiner gelber Schwefel ist), zunächst durch Spaltung der $\ddot{S}$ in S und in $\ddot{S}$, welche letztere sich dann mit dem vorhandenen Schwefelwasserstoff umsetzt, nicht, wie Wittstein und Frederking angeben, einfach in Schwefel und Wasser nach



$$\left.\begin{matrix}\ddot{S}\\ 2HS\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}2\dot{H}\\ 3S\end{matrix}\right., \text{ sondern nach } \left.\begin{matrix}5\ddot{S}\\ 5HS\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}5\dot{H}\\ S^5O^5\\ 5S\end{matrix}\right.$$

in Wasser, Schwefel und pentathionige Säure (Jahresb. für 1846 S. 67 und für 1847 S. 132).

Der vorhin nach Mohr unter c angegebene Vortheil veranlasst mich zur Erörterung des Begriffs von Schwefelmilch, wie sie ursprünglich bereitet und angewendet wurde. Diese Bereitung geschah einfach durch völliges Sättigen von Kalilauge mit Schwefel und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure, und habe ich schon im Jahresberichte für 1845 S. 76 den Angaben von Otto entgegen ausführlich dargelegt, wie man unter Beachtung einiger einfachen Handgriffe leicht ein allen früheren Anforderungen entsprechendes Präparat nach dem alten Verfahren herstellen kann. Richtig beschaffen ist dasselbe höchst zart im Anfühlen, sehr adhärirend an Fingern, Papier und Glaswänden, fast ganz weiss, entwickelt Schwefelwasserstoff beim Erhitzen und schmilzt zu gelbem Schwefel zusammen etc. Das Präparat muss also, wie schon Rose zeigte, Schwefelwasserstoff in einer ungewöhnlichen Art gebunden enthalten, dadurch und zugleich durch die feine Zertheilung seine weisse Farbe haben und vom gewöhnlichen Schwefel wesentlich verschieden seyn. Rose studirte nicht die Schwefelungsstufe vom Wasserstoff darin; und wenn ich HS^5 darin annehme, welcher beim Vermischen mit Säure zuerst auftritt, sich dann in HS und in 4S spaltet, und sich einen kleinen Theil nach mit diesen 4S zu Schwefelmilch vereinigt, so habe ich dafür nur die practische Erfahrung, dass man ausschliesslich nur eine mit den angegebenen Eigenschaften ausgestattete *weisse* Schwefelmilch bekommt, wenn die zur Fällung angewandte Lösung wirklich nur KS^5 enthält, dass sie aber um so weniger weiss bis gelb und damit auch weniger zart und anhaftend erhalten wird, je niedriger die Schwefelungsstufe in der Lösung geblieben war, selbst schon auffallend, wenn sie auch nur theilweise noch KS^4 enthielt.

Ein so beschaffenes und dem früheren Begriff entsprechenden Präparat habe ich nach dem nun von allen Pharmacopoeen angenommenen Verfahren von Otto mit Kalk in keiner Weise erhalten können, stets, wie auch Mohr angibt, gelb, weniger zart im Anfühlen, kaum etwas an Glas haftend etc., und ich halte ein solches Präparat für nicht viel mehr als für gute Schwefelblumen. Die Ursache davon liegt offenbar in dem Mangel der richtigen Verbindung mit HS^5, sey es nun, dass es bekanntlich schwer hält und bei grösseren Mengen wohl gar unmöglich ist, das nöthige CaS^5

vollendet hervorzubringen, oder dass der nach der obigen neuen Theorie sich ausscheidende Schwefel keine genügende Gelegenheit fand, sich mit HS^5 zu vereinigen, und können auch beide Ursachen hier zusammenwirken. Der Apotheker muss natürlich ein solches Präparat herstellen und führen, aber für die wahre *Lac Sulphuris* der Alten kann man es nicht erklären.

Ob endlich die neue Theorie der Fällung einer Lösung mit Kalk auch bei der Fällung einer Lösung von Schwefel in Kalilauge anwendbar ist, verdient noch untersucht zu werden.

Dieselbe verfälschte oder falsch bereitete Schwefelmilch, wie sie Spirgatis (Jahresb. für 1867 S. 195) erhalten und worin derselbe über 50 Proc schwefelsauren Kalk gefunden hatte, scheint jetzt auch Wefers Bettink (Berichte van de Nederlandsche Maatschappy ter bevordering der Pharmac. July 1868 p. 125) in die Hände bekommen zu haben. Dieselbe lieferte nämlich beim Verbrennen einen Rückstand von Gyps, welcher 54 Proc. im Gewicht davon ausmachte. Sie war von Gehe et C. in Dresden bezogen worden.

Inzwischen geht aus einer Correspondenz zwischen Wefers Bettink und Gehe et C. (N. Tydschrift vor de Pharmacie in Nederland. 1868 p. 234) hervor, dass diese Firma mit dem Namen Lac Sulphuris, unter welchem das Präparat bezogen worden war, nicht den officinellen Sulphur praecipitatum versteht, sondern ein aus England bezogenes Präparat, was man daselbst mit Kalk und Schwefelsäure bereitet und daher den vielen Gyps enthalten muss, und in Folge dessen hier also keine Verfälschung von Seiten Gehe et C. vorliegt. Indem Wefers Bettink mit diesem Nachtrage der Firma Gehe et C. gerecht zu werden sucht, bemerkt er mit vollem Recht, dass man bei Bestellungen ja die richtigen Namen gebrauchen möge, zumal wenn man die Waaren aus dem Auslande beziehen wolle.

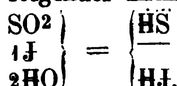
Aber Jedem wird es doch eben so neu als auffällig erscheinen, dass man in England unter dem Namen von Lac Sulphuris und Sulphur praecipitatum verschiedene Dinge versteht, allein aus zwei kurzen Notizen im „Pharmaceutical Journal and Transactions. 2 Ser. IX, 537 und 593“ erfahren wir die Ursache davon, welche zugleich auch Gehe et C. rechtfertigt.

Ein mit J. C. T. unterzeichneter Pharmaceut theilt mit, dass er von 6 verschiedenen Schwefelmilchproben nur eine rein und in den 5 anderen 50, 56, 62, 70 und 72 Proc. schwefelsauren Kalk gefunden habe, und er knüpft daran die Vermuthung, dass dieser grossartige Betrug allgemein ausgeübt werde, so wie die Frage: ob man denn keine Mittel habe, denselben zu unterdrücken? Darauf antwortet J. Leay in der zweiten Notiz, dass Chemiker schon vor 26 Jahren dem Volke die reine Schwefelmilch empfohlen hätten und zwar, wie er sich noch wohl zu erinnern wisse, für einen damals nicht höheren Preis, wie jene gypshaltige, dass der grosse Gehalt an Gyps der Schwefelmilch ein schönes weisses Ansehen ertheile und den Schwefelgeruch derselben verdecke, dass eben

darum das Volk in England die gypshaltige Schwefelmilch der reinen vorzöge und damit, wie Ince schon vor 26 Jahren angegeben habe, alljährlich etwa 40,000 Pfund Gyps verschlucke! (Man kann also sagen: Mundus vult decipi, ergo . . .)

Moith (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association für 1867 p. 385) hat in New York eine Schwefelmilch gekauft, worin er 43 Procent *Dolomit* fand, in Folge dessen er beschloss, seinen Bedarf an Schwefelmilch von nun an selbst zu bereiten. Dieser rühmliche Beschluss verdient nachgeahmt zu werden.

Acidum sulphuricum. Zur Prüfung der concentrirten *Schwefelsäure* auf schweflige Säure und niedere Säurestufen von Stickstoff hat Warington (Chem. Centralblatt. N. F. XIII, 1097) ein sehr einfaches Verfahren angegeben, welches darin besteht, dass man z. B. 2 Pfund der Säure in einer nur *halb angefüllten* und mit dem Stöpsel verschlossenen Flasche 2 bis 3 Minuten lang kräftig schüttelt und nun ruhig stellt. Jene gasförmigen Beimischungen haben sich dann der Luft in der Flasche in so weit mitgetheilt, dass man sie in derselben leicht nachweisen kann; zunächst hängt man ein mit blauer Jodstärke bestrichenes Stück Papier darin auf: ist schweflige Säure vorhanden, so wird das Papierstück entfärbt und zwar nach folgender Erklärung



Nach Herausnahme dieses Papierstücks hängt man in der Luft ein Stück Papier auf, welches mit Jodkalium und Stärkekleister imprägnirt ist: sind niedere Säurestufen von Stickstoff vorhanden, so wird das Papierstück blau, weil dieselben bekanntlich Jod aus Jodkalium frei machen, welches die Stärke färbt.

In den Tunnels der Londoner Metropolitan-Eisenbahn pflegte man die Luft auf schweflige Säure in der Weise zu prüfen, dass man in derselben ein mit Jodsäure und Stärkekleister imprägnirtes Papier aufhing, was aber bei Weitem nicht so empfindlich ist, weil die Jodsäure nach



für jedes Atom 5 Atome schwefliger Säure gebraucht, um das Jod frei zu machen und durch dieses die Stärke blau zu färben, welche Färbung daher nur bei Gegenwart vieler schwefligen Säure erfolgt.

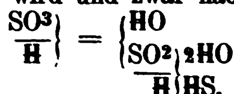
Enthält die Schwefelsäure zufällig Schwefelwasserstoff, so kann die schweflige Säure weder nach der vorhergehenden noch nach der zweiten Methode erkannt werden, weil derselbe hier denselben Effect hervorbringen würde, wie die schweflige Säure.

Die S. 181 nach Pellogio angegebene Destillationsweise hat Almén (Upsala Läkareförenings Förhandl. III, 584) bei der, bekanntlich so leicht und gefahrvoll stossend siedenden *concentrirten Schwefelsäure* versucht und mit einem solchen Erfolg anwendbar

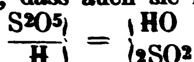
gefunden, dass man ohne alle Hindernisse 4 Pfund Säure in Zeit von 6 bis 7 Stunden überdestillirt erhalten kann.

Bis dahin hatte Almén (nach mehreren unangenehmen Erfahrungen) die Schwefelsäure schon oft in einer dieselben Dienste leistenden und demselben Princip entsprechenden, aber etwas umständlicheren Art stets ohne Unfall destillirt, nämlich auf die Weise, dass er während der Destillation fortwährend mittest einer Röhre so viele getrocknete Luft in die Säure eintreiben liess, als ungefähr im Volum 3 Tropfen Wasser für jede Secunde entspricht, wozu eine mit Luft gefüllte Flasche diente, in welche durch eine eingekittete und so enge Röhre fortwährend Wasser einträpfelte, dass für jede Secunde nur 3 Tropfen hineinfielen, während die im Volum denselben entsprechende Menge von verdrängter Luft mittelst Röhren zuerst zur Entwässerung durch concentrirte Schwefelsäure und nach dieser durch den Tubus in die zu destillirende Schwefelsäure getrieben wurde.

Acidum hyposulphuricum. Nachdem Fordos & Gelis, Kolbe etc. (Jahresbericht für 1861 S. 94) gezeigt hatten, dass Schwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff in Wasser und schweflige Säure und die letztere wieder weiter in Wasser und Schwefelwasserstoff verwandelt wird und zwar nach folgendem Bilde



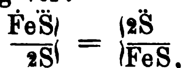
hat Otto (Zeitschrift f. Chemie N. F. IV, 168) auch die Unterschwefelsäure $= S^2O^5$ dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt und gefunden, dass auch sie nach



in Wasser und schweflige Säure übergeht. Bei einer weiter fortgesetzten Behandlung würde sich die schweflige Säure offenbar auch in Wasser und Schwefelwasserstoff verwandelt haben. Ein Gemisch von Zink und Salzsäure kann dazu den nascirenden Wasserstoff liefern.

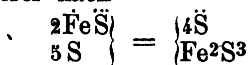
Acidum sulphurosum. Zur bequemen Erzeugung und Entwickelung der *schwefligen Säure* ist von Stolba (Journ. für pract. Chemie XCIX, 54 und CIV, 467) eine Mischung von allemal 12 Theilen entwässertem Eisenvitriol und 5 Theilen pulverisirtem Schwefel empfohlen worden. Man bereitet davon eine grössere Menge, welche für den beliebigen Gebrauch in gut schliessenden Gläsern unverändert aufbewahrt werden kann. Will man nun Anwendung davon machen, so bringt man die zu bearbeitende Portion derselben in einen Kolben oder eine Retorte und erhitzt sie darin bis zur Entwickelung des schwefligsauren Gases, wendet aber zur Ab- und Einleitung desselben ein etwas weites Gasrohr an, weil sich immer etwas unoxydirter Schwefel verflüchtigt, der in Folge seiner Condensation dasselbe sonst verstopfen könnte.

In der ersten Arbeit darüber stellte **Stolba** sich den Process nach folgender Gleichung vor:



welcher auch die erwähnten Gemengtheile von Vitriol und Schwefel genau entsprechen. Das dabei zurückbleibende Schwefeleisen ist sehr pyrophorisch und muss sogleich luftdicht verschlossen werden, wenn es sich in der Luft nicht mit starker Erhitzung oxydiren und zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff unbrauchbar werden soll. Nach **Stolba** kann man anstatt des Eisenvitriols auch, wiewohl weniger zweckmässig, entwässerten Kupfervitriol anwenden und dabei schön indigblaues Schwefelkupfer $=CuS$ im Rückstande erhalten.

Bei der häufigen Anwendung dieser bequemen Entwickelung der schwefligen Säure hat **Stolba** jedoch nachher gefunden, dass der Process ihrer Bildung nicht so einfach verläuft, wie die obige Gleichung ausweist (man also die Menge der schwefligen Säure nicht genau nach der angewandten Quantität von Mischung a priori sicher berechnen kann). Bald war der Rückstand zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff fähig, bald nicht, bald nur unvollständig, die entwickelte Menge der schwefligen Säure variirte sehr nach dem Grade und der Dauer der Erhitzung etc., wodurch er zu einer genaueren Erforschung des Processes veranlasst wurde, deren Resultate er in der zweiten Abhandlung mittheilt, wodurch aber die Zweckmässigkeit der Bereitung des schwefligsauren Gases durch Erhitzen der erwähnten Mischung durchaus nicht in Frage gestellt wird. Nach diesen Versuchen besteht die Wechselwirkung zwischen dem Eisenvitriol und Schwefel in mehreren auf einander folgenden und durch eine gesteigerte Erhitzung bedingten Reactionen, bei deren ersterer nach



unter Entwickelung von schwefliger Säure ein Eisensesquisulfuret gebildet wird. Diese erste Reaction erfolgt bei der Temperatur, wobei der Schwefel sublimirt, daher während derselben mehr oder weniger Schwefel sublimirt und neben dem Sesquisulfuret oder mit demselben gemengt auch noch Eisenvitriol unverändert im Rückstande verbleibt. Steigert man nun die Erhitzung bis zu dem Grade, wobei der Eisenvitriol und das Eisensesquisulfuret für sich allein sich noch nicht verändern, so erfolgt eine neue Entwickelung von schwefliger Säure, und es bleibt nach dieser Reaction ein Rückstand, der je nach den Umständen wechselnde Mengen von Eisen, Schwefel und Sauerstoff enthält, und nach denselben eine verschiedene Bedeutung haben kann. Bei einer gewissen starken Erhitzung gibt er wasserfreie Schwefelsäure ab, zeigt einen Gehalt an FeS^2 etc., woraus leicht zu folgern ist, wann man den Rückstand zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff gebrauchen kann, oder nicht.

Für die Praxis scheint es sich aber doch zu empfehlen, das Gemisch von Eisenvitriol und Schwefel nur so stark und lange zu erhitzen, bis das Ende der ersten Reaction erreicht ist, weil man sonst wohl häufig den Kolben oder die Retorte opfern würde.

Schwefel mit Wasserstoff. Bekanntlich kann sich der Wasserstoff mit mehr Schwefel, wie zu dem gasförmigen Schwefelwasserstoff = HS, vereinigen und damit flüssige Verbindungen hervorbringen, über deren Anzahl und Zusammensetzung noch grosse Unsicherheit stattfindet, und wenn wir nach **Thénard's** Versuchen hinreichend Grund haben, eine

Hydrothionige Säure = HS^5 als existirend anzuerkennen, so müssen auch alle möglichen zwischen dieselbe und und HS fallenden Verbindungen darstellbar seyn, von denen aber gerade unsere Kenntniss noch so höchst mangelhaft geblieben ist. **Hofmann** (Journ. für pract. Chem. CIV, 250) hat nun ein

Wasserstoffsesquisulfid = H^2S^3 isolirt, welches wegen seiner Entstehungsweise einiges pharmaceutisches Interesse besitzt. Es erzeugt sich nämlich mittelst Strychnin zu der Verbindung mit demselben, welche ich weiter unten beim „Strychnin" besprechen werde. Wird diese Strychnin-Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Wasserstoffsesquisulfid in Gestalt von farblosen durchsichtigen Oeltropfen ab, welche sich ziemlich lange erhalten, aber schliesslich in Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallen.

Hydrogenium sulphuratum. Nachdem **Carstanjen** die Beobachtung gemacht hatte, dass das *Schwefelwasserstoffgas* sich entzündet, wenn man es auf Thalliumtrioxyd strömen lässt (welches letztere auch den Goldschwefel beim gelinden Reiben nach **Böttger** in Entzündung bringen kann), hat **Böttger** (Buchn. N. Repert. XVII, 468) das Verhalten einer grossen Anzahl von festen Körpern gegen Schwefelwasserstoffgas geprüft, wenn man dasselbe aus einer Röhre bis auf eine wenige Linien betragende Entfernung darauf strömen lässt und dabei die folgenden Erfahrungen gemacht:

Mangansuperoxyd und *Bleisuperoxyd* entzünden das Gas, wenn sie völlig trocken sind, augenblicklich, während *Mangansuperoxydhydrat* diese Wirkung nicht besitzt. Elektrolytisch gewonnenes und völlig trocknes *Silbersuperoxyd* entflammt das Gas sofort mit Bildung von Schwefelsilber. *Bariumsuperoxyd* erhitzt sich damit nur stark unter Bildung von Schwefelbarium. Trocknes *Kupfersuperoxyd* und *Nickelsuperoxyd* werden glühend ohne das Gas zu entzünden. *Kobaltsuperoxyd* verhält sich ganz indifferent. *Silberoxyd* erzeugt mit dem Gas Schwefelsilber, ohne dabei zu erglühen noch das Gas zu entzünden. *Phosphorkupfer* wird in dem Gasstrom schwach glühend, ohne das Gas zu entzünden. *Acetylensilber* explodirt mit dem Gas sofort und sehr heftig. *Acetylensilber-Ammoniak* wird darin nur glühend, ohne das Gas zu entzünden. *Chlorigsaures Bleioxyd*, *chlorsaures Silberoxyd-Natron* und *chlor-*

saures Silberoxyd-Kali entzünden den Gasstrom blitzschnell ohne Verpuffung, während *knallsaures Silberoxyd* darin sofort aufs Heftigste verpufft. *Citronensaures Silberoxyd* gibt Schwefelsilber ohne Entzündung aber mit Erzeugung eines starken weissen Dampfs. *Jodsaures Silberoxyd* entzündet das Gas sofort, aber jodsaures Bleioxyd verhält sich indifferent. *Jodsaures Thalliumoxydul* entzündet das Gas rasch mit starken Joddämpfen. *Jodsaures Kupferoxyd* erhitzt sich stark mit dem Gas unter Entwickelung von Joddämpfen ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Chromoxyd, jodsaures Quecksilberoxydul, jodsaures Uranoxyd, jodsaures Wismuthoxyd* und *jodsauree Eisenoxydul* werden in dem Gas schwach glühend, entwickeln dabei Joddampf, entzünden das Gas aber nicht. *Bernsteinsaures Silberoxyd* erzeugt Schwefelsilber und einen starken weissen Rauch, entzündet das Gas aber nicht. *Oxalsaures Silberoxyd* verpufft mit schwachem Zischen, entzündet aber das Gas nicht. *Weinsaures Silberoxyd* verwandelt sich augenblicklich in poröses Schwefelsilber, ohne Selbsterhitzung und ohne Entzündung des Gases. *Aepfelsaures Silberoxyd* verhält sich eben so, erhitzt sich aber stärker und erzeugt einen dicken weissen Dampf. *Oxalsaures Quecksilberoxydul* verhält sich ähnlich, knistert dabei aber nicht. *Chromsaures Kupferoxyd* wird sofort glühend, ohne das Gas zu entzünden. *Chromsaures* und *chlorsaures Thalliumoxydul*, so wie *neutrales chromsaures Bleioxyd* zeigen sich indifferent, während *chromsaures Wismuthoxyd* das Gas augenblicklich entzündet. *Jodstickstoff* explodirt in dem Gas momentan, ohne das Gas anzuzünden. *Bromsaures Silberoxyd* und *bromsaures Quecksilberoxydul* entzünden das Gas sofort, während *bromsaures Thalliumoxydul* und *bromsaures Quecksilberoxydul* sich indifferent dagegen verhalten. Mit Platinschwarz eingeriebene *Schiesswolle* explodirt in dem Gas augenblicklich.

Nitrogenium. Stickstoff.

Acidum nitricum. Zur Erkennung der *Salpetersäure* scheint Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 92) noch eine neue, in manchen Fällen nützlich verwendbare Reaction gefunden zu haben, die in einer schön blauen Färbung besteht, welche sie nach ihrer Reduction zu salpetriger Säure mit molybdänsaurem Ammoniak hervorruft, und welche er die *Zucker-Molybdänsäure-Reaction* nennt, deren Gebrauch nun aus Folgendem erhellt:

Vermischt man 3 bis 4 Cub. Centimeter Wasser mit 1 bis 2 Tropfen einer 25procentigen Salpetersäure, oder löst man statt dessen einige Centigrammen Salpeter in Wasser und macht die Salpetersäure durch ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure frei, und setzt man nun 3 bis 5 Centigrammen molybdänsaures Ammoniak hinzu, so erfolgt selbst beim Erhitzen noch keine Färbung; fügt man aber noch ein wenig Rohr- oder Traubenzucker dazu, so färbt sich die Flüssigkeit bei einem 1 Minute langen Kochen in Folge der Bildung von $\dot{M}o + 4\ddot{M}o$ prachtvoll indigoblau, erkennbar selbst

noch, wenn die Salpetersäure von der Flüssigkeit auch nur $^1/_{1500}$ beträgt.

Hager erklärt den Process so, dass die Salpetersäure durch den Zucker zu salpetriger Säure reducirt werde und diese 5 Atome Molybdänsäure = 5Mo in Mo+4Mo verwandele. Statt Rohrzucker und Traubenzucker kann man auch Dextrin und flüchtige Oele mit demselben Erfolge anwenden, während Milchzucker, Glycerin und Alkohol die Reaction nicht hervorrufen, welche demnach auch zur Erkennung von Zucker in Milchzucker und Glycerin in Anwendung gebracht werden kann.

Dass die blaue Färbung ihren Grund in der Reduction der Molybdänsäure hat, kann gewiss nicht bestritten werden, ob sie aber durch zuvor erzeugte salpetrige Säure bewirkt wird, scheint mir noch nicht so ausgemacht, indem nach Rose auch Zucker, Alkohol etc. die Reduction bewirken, in Folge dessen aus der blauen Färbung noch nicht auf Salpetersäure sicher geschlossen werden dürfte, und überhaupt bemerkt Hager, dass diese Reaction auf Salpetersäure nur eine beschränkte Bedeutung habe, weil organische Säuren, phosphorige Säure, schweflige Säure und salpetrige Säure die blaue Färbung auch hervorbrächten, überhaupt also wohl der grösste Theil der organischen Körper, aber interessant ist es doch, dass Glycerin, Milchzucker und Alkohol dieselbe nicht bewirken (vergl. den Artikel „Glycerinum“).

Ein noch empfindlicheres Reagens auf *Salpetersäure* in Salzen, wie Eisenvitriol, Brucin (Jahresb. für 1863 S. 79) und Phenylschwefelsäure (das. für 1864 S. 128) liegt uns nach Braun (Zeitschrift für analyt. Chemie VI, 71) im schwefelsauren Anilin vor, so dass man davon namentlich zur Aufsuchung der Salpetersäure bei Analysen von Mineralwassern erfolgreichen Gebrauch machen kann.

Man bringt etwa 1 Cub. Centimeter reine concentrirte Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht auf ein Uhrglas und fügt tropfenweise $^1/_2$ C. C. der Lösung vom schwefelsauren Anilin hinzu, die durch Auflösen von 10 Tropfen käuflichen Anilins in 50 C. C. verdünnter Schwefelsäure (1:6) bereitet worden ist. Dann befeuchtet man einen Glasstab mit der Flüssigkeit, die man auf Salpetersäure prüfen will, fährt mit dem befeuchteten Glasstabe kreisförmig am Rande durch die Probemischung auf dem Uhrglase, und bläst nun einige Male über die Flüssigkeit her, damit sie sich langsam mischt: sind jetzt nur Spuren von Salpetersäure vorhanden, so erscheinen incarnatrothe Kreisbogen, oder Striche und bald darauf wird die ganze Flüssigkeit rosenroth; fügt man nun ein Minimum Salpetersäure hinzu, so wird sie carminroth, durch mehr Salpetersäure tief roth und allmälig braunroth bis braungelb. Nach dieser Methode lässt sich die Salpetersäure sehr leicht in der Schwefelsäure, Brunnenwasser, Regenwasser etc. auffinden. *Salpetrige Säure* zeigt dieselbe Reaction, dieselbe kann jedoch leicht durch mit Schwefelsäure angesäuertem Jodkalium-Stärkekleister unterschieden werden.

Nach Böttger (Buchn. N. Repert. XVII, 570) lässt diese Entdeckungsweise der Salpetersäure nichts zu wünschen übrig. Sie beruht nämlich auf der Bildung von Anilinroth (Fuchsin). Böttger hat ferner gefunden, dass sie auch zur Entdeckung von

Acidum chloricum dieselben Dienste leistet, wenn man die Probe in gleicher Weise anstellt. Kommt aber hier die *Chlorsäure* enthaltende Flüssigkeit zu der Mischung von Schwefelsäure und dem schwefelsauren Anilin, so entsteht nicht, wie bei Salpetersäure, eine rothe Färbung, sondern eine prächtig blaue Färbung in Folge der Bildung von Anilinblau.

Acidum picronitricum. Die *Pikrinsalpetersäure* kann, wie Casthelaz (Zeitschrift für analytische Chemie VI, 476) gezeigt hat, mit Aether sehr leicht auf Verfälschungen mit Alaun, Salpeter, Glaubersalz, Oxalsäure etc. (Jahresb. für 1858 S. 96) geprüft werden, indem sich die reine Säure völlig darin auflöst mit Zurücklassung jener Zusätze, so dass man dann diese leicht weiter verfolgen und bestimmen kann. Benzol soll dazu mit einem gleichen Erfolge angewandt werden können.

Pikrinometer nennt der Verf. eine graduirte Glasröhre, worin jene Probe in der Art ausgeführt wird, dass man die zerriebene Pikrinsalpetersäure hineinschüttet, ihr Volumen vor und nach der Behandlung mit Aether abliest und danach die Menge der Beimischungen abschätzt, ein einfaches Verfahren, was für technische Zwecke genügen dürfte.

Phosphorus. Phosphor.

Die *Löslichkeit* des *Phosphors* in Schwefelkohlenstoff ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XVII, 449) aufs Neue genau zu bestimmen gesucht. Während Trommsdorff gefunden hatte, dass 1 Theil Schwefelkohlenstoff 8 Theile und nach Böttger sogar 20 Theile Phosphor lösen könne, ohne seine flüssige Form zu verlieren, hat nun Vogel gefunden, dass man darin 17 bis 18 Theile lösen kann.

Lässt man die so gesättigte Lösung unverkorkt an der Luft stehen, so verwandelt sie sich bald durch Abdunsten von Schwefelkohlenstoff in eine dem Gänsefett ähnlich aussehende, feste und teigförmige Masse, welche sich auf Papier oder Holz gebracht bald entzündet, aber nicht so rasch, als wenn man Papierstreifen mit einer verdünnten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff tränkt und an die Luft bringt. Dagegen entzündet sich jene Masse nach längerem Liegen auf einem porösen Steine, was mit einer verdünnten Lösung nicht stattfindet.

Wie bekannt, so entzündet sich eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, wenn man sie mit chlorsaurem Kali mischt und reibt oder noch mit Schwefelsäure versetzt. Ganz besonders heftig ist diese Reaction, wenn man die Schwefelsäure in ein Gefäss giesst, darüber die Lösung von Phosphor schichtet und nun

gepulvertes chlorsaures Kali zusetzt; sie erfolgt dann mit starkem Knalle und Zerschmetterung des Gefässes.

Arsenicum. Arsenik.

Acidum arsenicicum. Ueber mehrere Salze der *Arseniksäure* ist von Salkowski (Journ. für pract. Chemie CIV, 129—174) eine schöne Untersuchung angestellt und deren Resultate mitgetheilt worden. Um die Grenzen der Pharmacie nicht zu weit zu überschreiten, kann ich hier nur darauf hinweisen.

Stibium. Antimon.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Die S. 185 beim „Sulphur praecipitatum" gemachten Erfahrungen liessen Frederking (Pharmac. Zeitschrift f. Russl. VII, 500) vermuthen, dass man auch aus dem Natriumsulfantimoniat = $3NaS + SbS^5$ den *Goldschwefel* vielleicht durch nur $1^1/_2$ Atom Schwefelsäure völlig ausgefällt erhalten könne, allein ein darüber ausgeführter Versuch bestätigte seine Vermuthung nicht, denn als er Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von dem $3NaS + SbS^5$ leitete, erzeugte sich zwar ein Niederschlag, der aber dunkler gefärbt war, wie Goldschwefel seyn muss, und die davon abfiltrirte wasserklare Flüssigkeit gab mit Schwefelsäure noch einen, aber für Goldschwefel zu hellen Niederschlag. — Daraus folgt also, dass das SbS^5 bis zu einem gewissen Grade eine grössere Verwandtschaft zu dem NaS hat, wie der zugefügte Schwefelwasserstoff.

Bei der Fällung des Goldschwefels aus dem Schlippe'schen Salze kann also auf dem Wege die so grosse und lästige Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht vermieden werden, auf welchem solches bei der Schwefelmilch zu erreichen steht.

Chlorum. Chlor.

Acidum muriaticum. Die Prüfung der *Salzsäure* auf Arsenik und Antimon im Marsh'schen Apparate erfordert, wie Brescius (Dingl. Polyt. Journal CLXXXVI, 226) nachgewiesen hat, besondere Vorsichtsregeln, wenn man nicht durch Chlorzink, welches, von dem Wasserstoffgase mitgerissen und dann bei den Proben mit demselben zu Metall reducirt, ganz ähnliche schwarze Flecke hervorbringt wie Arsenik und Antimon, selbst wenn diese gar nicht vorhanden sind, getäuscht werden will, namentlich wenn die zur Reinigung des Gases angebrachten Zwischenmittel (Baumwolle und Chlorcalcium) zu diesem Endzweck nicht richtig und genügend angebracht worden sind, was gerade sehr schwer, ja kaum erreichbar ist. Will man daher die Salzsäure mit dem Marsh'schen Apparate sicher auf Arsenik und Antimon prüfen, so ist es durchaus erforderlich 1) dass man das Zink in dem Apparate zuerst zur Einleitung der Gasentwickelung mit Schwefelsäure übergiesst und

darauf die Salzsäure, wie jede andere auf Arsenik und Antimon zu prüfende Flüssigkeit, in kleinen Portionen nach einander durch das Trichterrohr hinzubringt; 2) dass die Gasentwickelung überhaupt nur langsam betrieben wird; 3) dass man das Gas zuerst durch Baumwolle und dann durch Chlorcalcium streichen lässt, wodurch es einen nicht zu kurzen und nicht mit solchen Lücken, welche das Gas ungereinigt durchlassen können, versehenen Weg zu machen hat; 4) dass man das Gas nur in der Condensationsröhre durch Erhitzen prüft und, wenn man vor der Spitze derselben das Gas doch anzünden und mit der Flamme schwarze Flecke auf Porcellanflächen hervorbringen will, die etwa entstehenden Flecke noch sorgfältig untersucht, ob sie nicht von Zink herrühren, in welcher Beziehung zu beachten ist, dass sie, wenn sie Zink betreffen, sich leicht in Säuren lösen, dass sie sich aber nicht in unterchlorigsaurem Natron auflösen, so dass, wenn dieses der Fall wäre, sie Arsenik betreffen würden und, wenn sie sich nicht darin lösten, man nur noch zu untersuchen hätte, ob sie Antimon oder Zink sind.

Aus diesem Grunde hält es Brescius weit zweckmässiger und sicherer, die Salzsäure nach der alten Weise mit Schwefelwasserstoff auf Arsenik und Antimon zu prüfen.

Wie Chlor neben Jod und Brom sowohl qualitativ als auch quantitativ gefunden werden kann, wird sogleich beim Jod und weiter unten beim Jodkalium vorkommen.

Jodum. Jod.

Jodum purum. Chemisch reines *Jod*, welches namentlich keine Spur vom Brom und Chlor mehr enthält, soll man nach Stas (Zeitschrift für analyt. Chemie VI, 419) allein nur darstellen können, wenn man *entweder* eine concentrirte Lösung von Jodkalium in Wasser mit Jod sättigt und diese Lösung nun mit Wasser verdünnt, so lange sich noch Jod abscheidet, was man dann sammelt, *oder* wenn man das Jod in Jodstickstoff verwandelt, diesen mit Wasser erhitzt (was ohne Gefahr geschehen kann) und das dann freiwerdende Jod sammelt.

Bekanntlich enthält das *Jod* sehr häufig Wasser und ist in Folge dessen in Apotheken unzulässig. Eben so ist es bekannt, dass die Blätter eines reinen und trockenen Jods nicht an die Wände des Aufbewahrungs-Glases anhaften, wohl aber, wenn das Jod wasserhaltig ist, so dass man dadurch schon ohne Weiteres den Gehalt an Wasser sehen und finden kann.

Patrouillard (Journ. de Ch. méd. 5. Ser. IV, 200) hat nun auf Veranlassung von Chevallier Versuche angestellt, um zu erfahren, bis zu welchem Grade man durch die Adhäsion an Glaswänden einen Gehalt an Wasser im Jod noch erkennen kann. Dazu verschaffte er sich völlig wasserfreies Jod und durchfeuchtete dasselbe dann mit verschiedenen Mengen von Wasser und fand den Erfolg davon in folgender Art:

Mit 13 Procent Wasser verrieth sich der Gehalt schon auf dem ersten Blick: das Jod machte Löschpapier sehr feucht, aber die Blättchen hafteten nicht so stark an Glaswänden, wie mit weniger Wasser. Da ein solcher Gehalt schon durch ein blosses Ansehen Niemandem entgehen kann, so wundert sich Patrouillard, wie man angeblich 25 Proc. Wasser im Jod gefunden haben will. Auch waren noch 7 Procent Wasser an dem Jod durch blosses Anschauen und durch Feuchtmachen von Löschpapier zu erkennen.

Kleinere Mengen von Wasser waren nicht mehr sicher durch das Ansehen und Feuchtmachen von Löschpapier an dem Jod zu erkennen, aber sie machen die Blättchen so mürbe, dass sie, wenn man das Jod in ein trocknes Glas schüttet und darin schüttelt, in kleine Stücke zerfallen, welche dann an die Wände des Glases so haften, dass sie dieselben überdecken, was selbst noch bis zu einem erkennbaren Grade der Fall ist, wenn 40 Grammen des trocknen Jods auch nur 1 Tropfen Wasser eingesogen haben.

Auffindung und Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor. Wie man Jod, Brom und Chlor *qualitativ* erkennen und nachweisen kann, wenn sie alle 3 neben einander in Gestalt von löslichen Haloidsalzen vorkommen, werde ich weiter unten beim „Jodetum kalicum" und „Brometum kalicum" zur Prüfung derselben auf einander und auf Chlorkalium mittheilen.

Zur *quantitativen* Bestimmung dieser 3 Salzbilder, wo sie an Kalium oder Natrium gebunden und, wie so häufig neben einander vorkommen, hat Huschke (Zeitschrift für analyt. Chem. VII, 434) die von Field (Journ. für pract. Chem. LXX, 404) angegebene Methode einer experimentellen Prüfung unterzogen, und lehrt sie Derselbe nun in folgender Weise auszuführen:

Man theilt eine angemessene Menge der dazu vorliegenden Lösung in *drei* gleiche Theile, fällt alle 3 völlig mit salpetersaurem Silberoxyd, und wäscht alle 3 Niederschläge gehörig decanthirend mit Wasser aus.

Der *eine* dieser 3 Niederschläge wird *getrocknet*, gewogen und mit a bezeichnet.

Der *zweite* der 3 Niederschläge wird noch feucht mit $^1/_6$ weniger, als der Niederschlag a wägt, Bromkalium und einer zweckmässigen Menge von Wasser 1 Stunde lang heiss digerirt, dann ausgewaschen, getrocknet, gewogen und mit b bezeichnet.

Der *dritte* Niederschlag endlich wird mit $^1/_6$ mehr, als der Niederschlag a wägt, Jodkalium und einer zweckmässigen Menge von Wasser 1 Stunde lang heiss digerirt, dann ausgewaschen, getrocknet, gewogen und mit c bezeichnet.

Nach den ungleichen Gewichtsmengen dieser 3 Niederschläge werden die vorhandenen relativen Gewichtsmengen der 3 Salzbilder nun in folgender Art berechnet:

Die Menge des *Jods* wird erhalten, wenn man den Unterschied in den Gewichten der beiden in b und c angegebenen Niederschläge (wovon der erstere — b — ein Gemisch von Brom- und Jodsilber

und der letztere — c — nur Jodsilber ist) mit der Zahl 2,706 multiplicirt.

Das Gewicht des *Broms* resultirt, wenn man — nachdem das dem so eben gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Niederschlage a und dem Niederschlage b abgezogen worden ist, wodurch aus a der Rest a' und aus b der Rest b' hervorgeht — den Unterschied in den Gewichten des Restes a' (welcher ein Gemisch von Chlor- und Bromsilber ist) und des dem Reste b' (welcher nur Bromsilber ist) entsprechenden Chlorsilber mit der Zahl 1,795 multiplicirt.

Die Quantität des *Chlors* endlich ergibt sich, wenn man das in dem Bromsilber b' enthaltene Silber nebst dem bereits gefundenen Brom von dem Chlor-Bromsilber a' abzieht.

Die Atomgewichte der dabei in Betracht kommenden Körper (wenn O = 100) sind folgende: KCl = 933; KBr = 1490; KJ = 2076; ÅgN̈ = 2125; AgCl = 1793; AgBr = 2350; AgJ = 2936.

Das Verfahren von Field ist ferner von Siewert (Zeitschrift für die ges. Naturwissenschaften 1868 Nr. 1) nachgeprüft worden, und zwar mit Resultaten, welche für die Genauigkeit und Anwendbarkeit wenig günstig ausgefallen sind. Das Specielle über alle diese Verhandlungen muss in den citirten Journalen nachgelesen werden.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Acidum oxalicum. Wie die *Oxalsäure* C^2O^3 sehr leicht und vielseitig durch 1 Atom Sauerstoff in 2 Atome Kohlensäure (1 = CO^2) verwandelt werden kann, ist lange und allgemein bekannt, während umgekehrt die gewiss nicht zu bezweifelnde Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure bisher ein schwierig zu lösendes Problem geblieben war. Nachdem es aber Schmitt unter der Leitung von Kolbe (Jahresb. für 1861 S. 141) gelungen war, die Kohlensäure in Ameisensäure zu verwandeln, liess der Letztere seine Assistenten an der Lösung jenes Problems fortwährend arbeiten, bis es nun Drechsel (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVI, 140) endlich gelungen ist, die Reduction direct und ohne andere Producte auf folgende Weise zu erreichen:

Man erhitzt ein mechanisches Gemenge von blankem Natrium und reinem frisch ausgeglühtem Quarzsand in einem Kolben auf einem Sandbade bis zu +360°, während man von vornherein einen raschen Strom von trocknem Kohlensäuregas auf das Gemenge leitet, und während man mittelst eines Glasstabes das geschmolzene Natrium mit dem Sande zu einem silberglänzenden halbflüssigen Brei durch einander rührt. Sobald die Reduction der Kohlensäure beginnt, läuft das Natrium purpurroth an, und nach einigen Stunden ist das Gemenge in eine dunkle pulverige Masse umgewandelt. Von einem gewissen Punkt an darf man keine zu starke Hitze anwenden, weil die pulverige Masse sonst durch Verglimmen zerstört wird. Nach dem Erkalten breitet man die Masse

auf einem flachen Teller aus, damit sich das eingemengte metallische Natrium mit dem Sauerstoff der Luft oxydirt; dann löst man sie in Wasser, sättigt die Lösung mit Essigsäure und fällt mit Chlorcalcium. Aus dem Niederschlage kann dann die Oxalsäure in bekannter Weise ausgeschieden erhalten werden. Mit 60 Grammen Natrium konnte Drechsel 6 Grammen reinen oxalsauren Kalk erzielen. In ähnlicher Weise gibt auch ein 2 Proc. Kalium enthaltendes Quecksilberamalgam in einem Strom von Kohlensäuregas bei +360 reichlich kohlensaures Kali.

Wovon die dunkle Farbe des Erhitzung- und Reductionsproducts abhängt ist nicht weiter untersucht und aufgeklärt worden.

Die Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure ist somit factisch festgestellt und sieht es daher auch als möglich aus, dass die viele Oxalsäure in Pflanzen einen solchen Ursprung aus der von den Blättern eingesogenen Kohlensäure, natürlich in anderer Weise reducirt, haben kann.

Sulfidum carbonicum. Im Jahresberichte für 1858 S. 107 habe ich eine Angabe von Seyferth mitgetheilt, zufolge welcher Derselbe den *Schwefelkohlenstoff* von einer eigentlich übel riechenden Beimischung befreit und dadurch selbst angenehm und ätherartig riechend erhalten zu haben behauptete, die Reinigungsmethode selbst aber nicht hinzufügte. Seit der Zeit ist meines Wissens weder in der Literatur noch im Handel die Rede davon wieder gewesen, so dass man sie als unwahrscheinlich betrachtet und daher unbeachtet gelassen zu haben scheint. Inzwischen scheint doch etwas Wahres daran zu seyn.

Millon (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1126) hat nämlich gefunden, dass der Schwefelkohlenstoff, wenn man ihn mit seinem halben Volum Kalkmilch durchschüttelt und dann davon wieder bei möglichst gelinder Erwärmung abdestillirt, fast geruchlos wird und nur einen schwachen chloroformartigen Geruch bekommt, und hat sich Millon die Herstellung eines solchen Schwefelkohlenstoffs patentiren lassen. Der so fast geruchlos gemachte Schwefelkohlenstoff eignet sich besser zum Ausmachen von Flecken, wie das bekanntlich unangenehm riechende Benzin, und braucht es wohl kaum bemerkt zu werden, dass er auch als äusserliches Medicament ganz besonders geeignet seyn und seine durch den übelen Geruch des gewöhnlichen Präparats in Vergessenheit gebrachte nützliche Verwendung wieder bekommen dürfte.

Soll er aber in der angeführten Art fast ganz geruchlos ausfallen, so ist es durchaus erforderlich, dass der gewöhnliche Schwefelkohlenstoff völlig mit der Kalkmilch in Berührung gewesen ist, und dass man auch die Vorlagen, in welche schon einmal eine Portion destillirt worden ist, für eine neue Destillation vollständig säubert. Denn es ist sehr schwierig, das Präparat geruchlos zu erhalten, wenn man es nicht in ganz angefüllten und luftdicht schliessenden Gläsern aufbewahrt, indem es sich sonst wieder färbt, übelriechend wird und sich dann nicht mehr völlig verflüch-

tigt. Man kann diese Veränderung verhindern oder verzögern, wenn man Drehspäne von Kupfer, Zink etc. oder Bleiglätte hineinwirft.

Dieselbe Wirkung, wie die Kalkmilch, üben nämlich auch Bleiglätte, Drehspäne von Zink, Eisen und Kupfer, und andere Metalloxyde mehr oder weniger auf den übelriechenden Schwefelkohlenstoff aus, so dass man ihn schon durch Schütteln mit Bleiglätte für manche Zwecke hinreichend geruchlos machen kann.

Was das Uebelriechende im Schwefelkohlenstoff ist und was sich also in dem geruchlos gemachten wieder erzeugt, ist durch Versuche noch nicht nachgewiesen worden.

Acidum hydrocyanicum. Um den Gehalt an *Blausäure* oder *Cyan* in der officinellen Blausäure, im Kirschlorbeerwasser (offenbar daher auch im Bittermandelwasser) und in einer Lösung von Cyankalium quantitativ zu bestimmen, empfiehlt Jacobson (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1868 S. 16) das von Liebig und Mohr angegebene Titrirverfahren dahin zweckmässiger abzuändern, dass man die Silberlösung dazu um 3 Mal schwächer wie nach Mohr herstellt, um damit die Prüfung bei kleineren Mengen von den Präparaten und demnach einfacher in der Berechnung ausführen zu können. 100 C. C. der Lösung sollen nämlich nur 0,528 Grammen salpetersaures Silber enthalten, und wird sie so beschaffen hergestellt, wenn man 2 Grammen reines salpetersaures Silberoxyd in so viel Wasser löst, dass die Lösung 100 C. C. misst, dann davon 79,2 C. C. mit Wasser bis zu 300 C. C. oder 66 C. C. mit Wasser bis zu 250 C. C. verdünnt.

Von dieser Probeflüssigkeit weist dann allemal 1 Cubic-Centimeter aus:

0,001616 Grammen Cyan
0,001678 „ Cyanwasserstoff
0,004046 „ Cyankalium.

Für die Prüfung z. B. des Kirschlorbeerwassers misst man davon 10 C. C. in ein kleines Becherglas ab, setzt einige Tropfen Kalilauge und 1 bis 2 Tropfen einer Lösung von Chlornatrium hinzu (sollte sich die Mischung trüben, so muss sie durch einige Grammen Spiritus geklärt werden), und lässt nun aus einer graduirten Burette so viel von der Silberlösung zufliessen, dass zuletzt eine sehr schwache Trübung nicht mehr verschwindet. Hätte man bis dahin 5 C. C. von der Silberlösung verbraucht, so würden die 10 C. C. Kirschlorbeerwasser 0,0839 Grammen Blausäure enthalten, dasselbe mithin den Forderungen der Holländischen Pharmacopoe entsprechen, und jedes $^1/_{10}$ C. C., den man dabei von der Silberlösung bis zu jenem Punkte mehr verbrauchte, würde ausweisen, dass man allemal 500 Grammen des Kirschlorbeerwassers mit 10 Grammen Wasser verdünnen müsste, um ihm die geforderte Stärke zu ertheilen (in den meisten Fällen wird man nämlich mehr Blausäure darin finden, als jene Pharmacopoe vorschreibt).

Bei der officinellen Blausäure, welche 2 Proc. wasserfreier Blausäure enthalten soll, wird die Prüfung ebenso ausgeführt, nur

verdünnt man davon $^4/_{10}$ C.C. mit 10 C.C. Wasser; zu dieser Menge sind $4^8/_{10}$ C.C. von der Silberlösung nöthig, um jene 2 Proc. Blausäure auszuweisen.

Wie mit dieser Silberlösung bei Cyankalium zu verfahren ist, wird aus Vorstehendem von selbst klar, und sieht man auch leicht ein, wie sie auch in andern Ländern, wo in dem Kirschlorbeerwasser etc. von den Pharmacopoeen ein anderer, namentlich grösserer Gehalt an Blausäure verlangt wird, gleich zweckmässig in Anwendung zu bringen ist.

Die angeführte Silberlösung kann natürlich auch titrirend zur Bestimmung von Chlor angewandt werden, und allemal 1 C.C. derselben weist 0,001102 Grammen Chlor aus.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Die nach dem Jahresberichte für 1866, S. 185, von Mayer und Hager erwartete Nützlichkeit eines Zusatzes von verdünnter Schwefelsäure bei der Destillation des Bittermandelwassers (1 Unze auf 3 Pfund bittere Mandeln) ist von Seeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 227) geprüft und sehr zweckmässig befunden worden. Die Destillation aus dem Wasserkessel des gewöhnlichen Beindorff'schen Apparats verlief ganz ruhig und ohne Uebersteigen, während ohne den Zusatz entweder nichts überging oder die Masse überstieg. Bei der Dampfdestillation kann das Uebersteigen zwar nicht vorkommen, aber Seeger bekam durch dieselbe stets ein schwaches Wasser, während ihm die Destillation aus einer gewöhnlichen Destillirblase immer ein stärkeres Wasser geliefert hatte, wie die Pharmacopoe verlangt. Bei einer Destillation aus Glasretorten hat Seeger oft ein solches Anhängen und Anbrennen der Mandelmasse an den Wänden beobachtet, dass die Retorte dadurch gewöhnlich dadurch verloren ging. Nach Seeger gibt eine Destillation über freiem Feuer, wobei die Masse in's Kochen kommen kann, immer das beste Präparat.

Aqua Laurocerasi. Ueber das *Kirschlorbeerwasser* ist von Hager (Centralhalle IX, 73) eine Abhandlung herausgegeben worden, die mich zu folgenden Mittheilungen und einigen Erörterungen darüber veranlasst, wobei ich es als bekannt voraussetzen kann, 1) dass es im Wesentlichen als wirksamen Bestandtheil „blausaures Bittermandelöl" enthält, gleichwie das Bittermandelwasser, aber im Durchschnitt nur halb so viel, wie dieses; 2) dass dieser Bestandtheil durch den Einfluss von Emulsin aus Amygdalin erzeugt wird; 3) dass die vorletzten Ausgaben der Preussischen und Hannoverschen Pharmacopoe eine Vorschrift zur Bereitung des Kirschlorbeerwassers enthielten und, wo die frischen Kirschlorbeerblätter dazu nicht herbeizuschaffen wären, eine Substitution des Bittermandelwassers dafür gestatteten, die Hannoversche Pharmacopoe jedoch mit der Bedingung, den Aerzten eine solche Substitution vorher zu melden, welche Bedingung dadurch wohl gerechtfertigt erscheint, dass das Bittermandelwasser durchschnittlich doppelt so

stark wirkt und Aerzte die Dosen danach zu moderiren Gelegenheit hatten, und endlich 4) dass die neuesten Ausgaben beider Pharmacopoeen das Aqua Laurocerasi nicht mehr aufgenommen haben, womit die Aerzte ganz unzufrieden sind, indem sie dasselbe gleichsam wie ein besonderes werthvolles Heilmittel schätzen und daher sehr allgemein und, wie Hager angibt, auch in Berlin noch immer verordnen.

Wenn nun Hager zunächst bemerkt, dass Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser in therapeutischer Beziehung völlig gleich gehalten würden, so ist solches wohl nur so zu verstehen, dass beide zwar eine völlig gleiche therapeutische, aber eine dem verschiedenen Gehalt an blausaurem Bittermandelöl entsprechende ungleich starke und intensive Wirkung besitzen. Wenn Hager ferner die Bemerkung daran knüpft, dass dennoch zwischen beiden Wassern im Geruch und Geschmack ein gewisser Unterschied stattfinde, welchen Kenner herausfinden wollten, und dass daher die Berliner Apotheker das Bittermandelwasser nicht dem Kirschlorbeerwasser substituirten, so ist das letztere höchst ehrenhaft, und zur Unterscheidung beider Wasser durch Geruch und Geschmack dürfte wohl nur der fähig werden, welcher sie häufig darstellt, häufig damit umgeht, häufig riecht und schmeckt.

Ueber den Ursprung des blausauren Bittermandelöls äussert sich Hager dahin, dass die Kirschlorbeerblätter, gleichwie die bitteren Mandeln, Amygdalin und Emulsin enthielten, welches letztere wie ein Ferment auf das erstere mit Erzeugung von Blausäure einwirke, dass aber diese Wirkung nur in den frischen Blättern stattfinde, weil man aus trockenen Blättern kein Blausäure-haltiges Oel erzielen könne, dass in den Blättern von dem Emulsin oder dem dasselbe ersetzenden Körper eine zur Verwandlung des Amygdalins völlig hinreichende Menge vorkomme, und dass daher ein Maceriren der Blätter vor der Destillation kein stärkeres Wasser zur Folge habe, wie solches dagegen durch ein Contundiren der Blätter bewirkt werden könnte. — Dieser Satz muss meiner Ansicht nach zur Vermeidung irriger Anschauungen so gefasst werden: in den Blättern erzeugt sich, gleichwie in allen anderen Theilen des Kirschlorbeers sowohl Amygdalin als auch Emulsin, beide werden dann aber von den wässrigen Säften derselben aufgelöst und schon während der Vegetation zur Verwandlung des ersteren durch das letztere (stellenweise vielleicht bis auf unwesentliche Reste) zusammengeführt, in Folge dessen das bereits fertig gebildete blausäurehaltige Bittermandelöl nur einfach mit dem Wasser daraus abdestillirt erhalten wird, und dasselbe auch beim Trocknen der Blätter mit dem Vegetationswasser völlig wegdunstet. In den Samenkernen der Amygdaleen, namentlich in den bitteren Mandeln findet wegen des reichen Gehalts an fettem Oel die Verwandlung des Amygdalins während der Vegetation nicht statt, und muss daher bei denselben eine vorhergehende Maceration mit Wasser geschehen, wenn sie bei der Destillation ein blausaures Bittermandelöl enthaltendes Präparat geben sollen. Wenn

endlich das Kirschlorbeerwasser relativ mehr Bittermandelöl oder, wie meist, relativ mehr Blausäure enthält, als gleichen Atomen entspricht, so ist jenes oder diese während der Vegetation in bekannter Weise schon weiter zersetzt.

Was Hager dann über die Ursachen des ungleichen Gehalts an blausaurem Bittermandelöl in den Kirschlorbeerblättern anführt, kann nach den Mittheilungen von Adrian (Jahresb. f. 1862 S. 121), Flückiger und Dock (Jahresb. für 1864 S. 112) und Broeker (Jahresb. für 1867 S. 219) als bekannt angesehen werden. Im Allgemeinen glaubt Hager daraus als feststehend annehmen zu können, dass die in nassen Jahren, auch unter unserem Himmelsstriche, gewachsenen Blätter mehr Blausäure und die in südlicheren Gegenden in trockenen Jahren erzeugten Blätter mehr Bittermandelöl und weniger Blausäure enthalten und liefern.

Die Bereitung des Kirschlorbeerwassers ist bekannt, und Hager hält es für zweckmässig, dass, wenn man sie mit einer kupfernen Destillirblase ausführe, auf allemal 1000 Grammen Blätter ein Zusatz von 1 Gramm Schwefelsäure oder 4 Grammen officineller Phosphorsäure gemacht werde (offenbar um etwa von angesetztem Kupferoxyd gebundene Blausäure wieder frei zu machen. Der bekannte Zusatz von Alkohol soll nach Hager einerseits die völlige Lösung des blausauren Bittermandelöls im Destillat und anderseits eine bessere Conservirung desselben bezwecken (das Letztere mag richtig seyn, aber zur Lösung ist er nicht einmal bei dem stärkeren Bittermandelwasser erforderlich). Hager's Ansicht darüber ist sehr verbreitet und offenbar früher dadurch entstanden, dass das blausaure Bittermandelöl vorzugsweise zuerst mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Wasser übergeht, was auch beim Bittermandelwasser stattfindet; schüttelt man aber dasselbe, nachdem die vorschriftsmässige Menge von Wasser nachdestillirt ist, mit diesem durch, so wird man auch ohne den Alkohol eine völlige Lösung darin beobachten.

Um dem Wasser die vorschriftsmässige Stärke zu ertheilen, räth Hager gewiss ganz practisch, ein etwas stärkeres Destillat vorabzunehmen und dieses dann mit Wasser bis zu dem geforderten Gehalt an Blausäure zu verdünnen (wozu man zweckmässig aber wohl nur das Wasser verwendet, welches, nachdem jenes stärkere Präparat vorabgenommen ist, noch weiter nachdestillirt wurde — Jahresb. für 1867 S. 219).

Hager scheint den Vorschriften das Wort zu reden, welche das Kirschlorbeerwasser mit dem Bittermandelwasser gleich stark herzustellen sich bestreben, wie z. B. die Pharmacopoea Germaniae, und er gibt zur sicheren Erreichung dieses Zwecks das folgende Verfahren:

R. Foliorum Laurocerasi recentium mensibus Julio vel Augusto collectorum P. 20

concisis, tum pistilli lignei ope in mortario lapideo contusis affunde

Aquae destillatae P. 60

Spirit. Vini rectificati P. 2

agita et macera per horas duas. Dein destillando Partes 17 elicīantur, quae ea quantitate

Aquae destillatae

diluantur, ut partes millenae liquoris bene conquassati contineant P. 1,3 ad 1,39 acidi hydrocyanici.

Dass der Zweck sicher dadurch erreicht wird, kann gewiss nicht bezweifelt werden, und da das Bittermandelwasser nach der Preussischen Pharmacopoe 1,39 pro Mille Blausäure enthalten soll, so stimmt das Product im letzteren Falle völlig damit überein. Will man aber wirklich ohne Rücksicht auf Aerzte diese Gleichstellung, so sehe ich nicht ein, warum man sich wegen der Herbeischaffung frischer und richtiger Kirschlorbeerblätter ferner noch Sorgen und Kosten machen und das wahre Kirschlorberwasser blos wegen des kaum merklichen Unterschiedes im Geruch und Geschmack noch beibehalten soll. Mit dem Fallenlassen desselben kann Ref. sich jedoch nicht einverstanden erklären, indem es von jeher schwächer gewesen ist und sich Aerzte nun einmal die Verwendung und Dosen eines solchen schwächeren Wassers eingeübt haben. Verlangen diese mithin das schwächere wahre Kirschlorbeerwasser, so müssen wir es ihnen auch in der bewährten Stärke liefern, aber wegen der grossen Verschiedenheit in dem Gehalt der Blätter möge man dann auch für dieses Wasser nach einem Mittel von zahlreichen Prüfungen den Gehalt an blausaurem Bittermandelöl gesetzlich feststellen und denselben in der oben angeführten einfachen Art zu erzielen vorschreiben. Denn wenn man auch aus 1 Gewichtstheil Kirschlorbeerblättern nicht, wie jetzt die Pharm. German. und Hager, 1 Gewichtstheil sondern, wie ursprünglich und bisher immer inne gehalten, $1^1/_2$ Gewichtstheil Kirschlorbeerwasser herstellen wollte, so würde dasselbe doch im Gehalt denselben Schwankungen unterworfen bleiben, wie bisher.

Das Kirschlorbeerwasser hält sich nach Hager über Jahr und Tag, wenn man es in ganz angefüllten Flaschen luftdicht verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt.

Für die Prüfung des Kirschlorbeerwassers (oder des Bittermandelwassers) auf den Gehalt an Blausäure stellt Hager die nach Buignet u. Mohr (Jahresb. für 1855 S. 81) von der Pharm. Gallica aufgenommene Methode vor, nach welcher man eine titrirte Lösung von 23,09 Grammen Kupfervitriol in so viel Wasser herstellt, dass sie gemessen 1000 Cub.-Centimeter (= 1 Liter Wasser) im Volum ausmacht. Versetzt man dann 10 Cub.-Centimeter Kirschlorbeerwasser mit 10 Cub.-Centim. eines Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gew., und lässt man aus einer Burette genau so viel von der Kupferlösung zufliessen, bis beim Umschütteln gerade keine Entfärbung mehr eintritt (also keine Bildung des farblosen Ammonium-Kupfercyanürs mehr stattfindet), so weist jeder 0,1 C.-Centim. der verbrauchten Kupfervitriollösung auch 1 Milligramm Blausäure für je 100 Cub.-Centim. Kirschlorbeerwasser aus, Hätte man also 60 Mal 0,1 Cub.-Centim. von der Kupfervitriollösung verbraucht, so würden 100 Grammen Kirschlorbeerwasser auch 60 Milligrm.

Blausäure enthalten. Da das Wasser auch Alkohol enthält, so ist es nach Hager sicherer, die 100 Cub.-Centim. davon für diese Prüfung nicht abzumessen, sondern statt dessen genau 100 Grm. abzuwägen. Auch ist es bei dieser Bestimmung sehr wichtig, genau den Punkt zu beobachten, wo eine blaue Färbung durch zuviel Kupfervitriol eintritt, dadurch, dass man das Glasgefäss auf weisses Papier stellt, welches einen gelblichen Schein haben kann, aber keinen bläulichen Ton haben darf. Diese einfache Bestimmungsweise betrachtet Hager für die pharmaceutische Praxis als völlig hinreichend, aber als nicht so scharf, wie die von Liebig (Jahresb. für 1864 S. 140), indem sie gewöhnlich 0,0005 bis 0,001 Grammen Blausäure mehr wie diese ausweise.

Dabei erinnere ich daran, dass man für jeden Gran der so gefundenen Blausäure, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, auch 4 Gran Bittermandelöl als damit verbunden in Rechnung bringen kann, weil beide Körper aus dem Amygdalin zu gleichen Atomen und in dem Gewichtsverhältnisse von genau 5,9 Blausäure zu 23,186 Bittermandelöl hervorgehen, wiewohl in der Verbindung dieser beiden Körper zu gleichen Atomen bekanntlich schon theils während der Vegetation in den Wasser führenden Organen der Amygdaleen und theils bei der Bereitung daraus oder aus fettes Oel enthaltenden Organen eine kleine, nicht a priori zu berechnende Störung durch Spaltung und weitere Verwandlung des Oels oder der Blausäure eintreten kann.

Zur Unterscheidung des Bittermandelwassers und Kirschlorbeerwassers warnt Hager vor einem zu grossen Werth auf die Reaction derselben mit Guajacharztinctur nach Ponchia (Jahresbericht für 1858 S. 109), von der 10 Tropfen angeblich 20 Grm. Kirschlorbeerwasser einen bläulichen Schimmer ertheilen sollen, — aber nicht dem Bittermandelwasser, wenn man die Probe in einem weissen Glase vornimmt und den Schimmer durch auf die Oberfläche der Mischung gerichtete Blicke zu beobachten sucht, weil *frisches* Kirschlorbeerwasser den Schimmer selten hervorbringe und er auch beim Bittermandelwasser, wiewohl erst nach 20 bis 30 Minuten auftreten könnte.

Die Methoden zur Unterscheidung beider Wasser von Veltmann mit Ammoniakliquor und von Lepage (Jahresb. für 1848 S. 85) mit Goldchlorid gründen sich nur auf den ungleichen Gehalt an Bittermandelöl und an Blausäure, und verlieren daher jede Bedeutung, wenn man beide Wasser gleich stark oder das Kirschlorbeerwasser durch Verdünnen von Bittermandelwasser herstellen wollte. Eine völlige Garantie ist daher dann nur durch die Ehrenhaftigkeit der Apotheker bedingt.

Fuchs (Zeitschrift des Oesterreich. Apothekervereins V, 451) warnt vor dem Ankauf eines Kirschlorbeerwassers, welches von Marquart & Lungenscheidt in Eppan bei Botzen in den Handel gebracht wird, weil es nach seiner Untersuchung ein gewissenloses Kunstproduct ist, was man durch Auflösen von Nitrobenzol (Jahresb. für 1867 S. 348) und Blausäure in Wasser darstellt.

Man soll es schon an seinem eigenthümlichen Geruch und süsslichen Geschmack erkennen können.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Jodetum kalicum. Zur Prüfung des *Jodkaliums* auf kohlensaures Kali verlangt die „Pharmacopoea Helvetica" eigenthümlich genug, dass die Krystalle in sehr verdünnter Salpetersäure kein Aufbrausen zeigen sollen. Darüber bemerkt Schaer (Schweizer Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 375), dass der Ausdruck „sehr verdünnt" ein zu relativer Begriff sey, dass oft selbst reine Jodkaliumkrystalle nicht bloss in verdünnter Säure, sondern auch schon in Wasser eine bemerkbare Gasentwicklung von eingeschlossener Luft zeigten, welche für ein Aufbrausen gehalten werden könne, und dass der Gehalt an kohlensaurem Kali auch noch von sichereren Reactionen (z. B. mit Bittersalz) abhängig gemacht werden müsse. Um der Täuschung des Aufbrausens durch eingeschlossene Luft zu entgehen, räth nun ein Ungenannter am (am angef. O. S. 386), das Jodkalium vor der Prüfung mit der verdünnten Salpetersäure sehr fein zu zerreiben.

Die schwierige Aufgabe, *Jod*, *Brom* und *Chlor* in einfacher Art zu erkennen und quantitativ zu bestimmen, namentlich also auch Jodkalium auf Bromkalium, das letztere wiederum auf das erstere und beide auf Chlor zu prüfen, scheinen jetzt Phipson (Journ. de Pharmac. et de Chim. 4 Ser. VII, 191) und Baudrimont (das. p. 411) in erwünschter einfacher Weise gelöst zu haben.

Die neue Prüfungsweise von Phipson erstreckt sich zunächst auf die Erkennung von Jod und Brom, und gründet sich darauf, dass das erstere durch Chlor immer zuerst abgeschieden, dann weiter in Jodsuperchlorid = $J Cl^5$ verwandelt und hierauf erst das Brom frei gemacht wird. Um diesen Vorgang für die Prüfung sowohl des Jodkaliums auf Bromkalium als auch des letzteren auf das erstere klar und sicher anzuwenden, bringt man eine Lösung des zu untersuchenden Salzes in eine Proberöhre, säuert sie mit etwas Salzsäure an, fügt eine angemessene Menge von Schwefelkohlenstoff hinzu und setzt nun unter jedesmaligem Durchschütteln kleine Mengen von einer klaren Lösung von gutem Chlorkalk nach einander hinzu: ist nun Jod vorhanden, so wird dasselbe frei und von dem Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe aufgelöst, diese Farbe verschwindet wieder in dem Maasse, wie mehr Chlorkalk hinzukommt und das freigemachte Jod in $J Cl^5$ übergeht, was mit dem Schwefelkohlenstoff eine farblose Lösung gibt; erst dann kommt durch weiteren Zusatz von Chlorkalk das Brom an die Reihe, welches sich in dem Maasse, als es frei wird, in dem Schwefelkohlenstoff auflöst und denselben orange färbt. Diese schöne und ein-

fache Prüfungsweise soll so empfindlich seyn, dass man dadurch das Jod und Brom sehr deutlich selbst in Mineralwassern nachweisen kann, aber es ist klar, dass dabei alles auf möglichst geringe Mengen von der Chlorkalklösung nach einander ankommt.

Dieser Prüfung hat nun Baudrimont zugleich auch die auf Chlor angeschlossen. Zunächst erfährt man durch die vorstehende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Chlorkalk, ob Brom und Jod gleichzeitig vorhanden sind; ist dieses der Fall, so muss das Jod zuerst entfernt werden, und zwar einfach, dass man die Lösung des Salzes in Wasser angemessen mit Bromwasser versetzt und erhitzt, bis sich kein Joddampf mehr entwickelt; dann verdunstet man die Flüssigkeit zur Entfernung eines Ueberschusses von Brom zur Trockne. Das trockne Salz, welches nun also bloss Bromkalium oder Bromnatrium seyn, aber auch die Chlorete von Kalium und Natrium enthalten kann, wird zur Prüfung darauf mit gleich vielem sauren chromsauren Kali zusammengeschmolzen und die erkaltete Schmelze in einem Kölbchen mit zweischenkliger Gasröhre mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, nun angemessen erwärmt und das weggehende Gas in Ammoniakliquor geleitet: hatte man nur Bromkalium oder nur Bromnatrium, so entwickelt sich bloss gasförmiges Brom, was von dem Ammoniakliquor ohne Färbung absorbirt wird, war aber auch ein Chloret darin vorhanden, so entwickelt sich neben dem Brom auch Chlorochromsäure, die von dem Ammoniakliquor mit gelber Earbe aufgelöst wird. — In dem Bromkalium oder Bromnatrium kann man das Chlor aber auch durch Fällung beider Salzbilder mit salpetersaurem Silberoxyd und Differenz-Rechnung, oder nach der von Wittstein angegebenen Methode (Jahresbericht für 1864 S. 135) nachweisen.

Unguentum Jodeti kalici. In einer kurzen Notiz hatte Robertson (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 355) einen Zusatz von Kalilauge zu dieser Salbe, obschon sie dadurch leicht farblos erhalten werden könne, für unzulässig erklärt, dagegen nach Mohr's Vorschlag einen Zusatz von 6 Gran unterschwefligsaurem Natron zu 1 Unze Salbe, wodurch diese nach 2 Monaten noch unverändert weiss erscheine, als unschädlich bezeichnet, die Redaction der genannten Zeitschrift jedoch die Frage daran geknüpft: ob auch dieser Zusatz wohl wirklich ganz unbedenklich sey? Auf diese Frage erwiedert nun ein Herr O. M. (am angef. O. S. 379), dass er zur Bereitung der Salbe schon seit einigen Jahren mit Erfolg das Jodkalium mit einigen kleinen Krystallen jenes Salzes in der nach der „Pharmacopoea Helvetica“ vorgeschriebenen Menge Wassers gelöst und diese Lösung mit dem Fett vermischt habe, und dass ihm von Aerzten keine Klagen darüber bekannt geworden seyen. Inzwischen hat nach seinen Erfahrungen der Zusatz von unterschwefligsaurem Natron den Nachteil, dass die Salbe, wenn Aerzte einen Zusatz zu derselben von Jod oder Jodtinctur ordiniren, dieses Jod in unverhältnissmässig grosser

Menge bindet, ohne dadurch, wie verlangt werden kann, eine gelbe bis bräunliche Farbe zu bekommen. In Folge dessen betrachtet er den Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu der Salbe wohl für den Handverkauf als zulässig, aber nicht für die Receptur. (Vergl. weiter unten den Artikel „Unguenta".)

Brometum Kalicum. Zur Prüfung des *Bromkaliums* auf einen Gehalt an Jodkalium hat Lambert (Journ. de Ch. méd, 5 Ser. III, 265) das übermangansaure Kali sehr geeignet gefunden, indem sich dasselbe durch Bromkalium nicht verändert, dagegen durch Jodkalium sofort seine rothe Farbe verliert und in gelblich verwandelt. Jedenfalls wählt man eine sehr schwache Lösung von dem übermangansauren Kali, so dass sie auch durch geringe Mengen von Jodkalium entfärbt werden kann, um selbst die kleinsten Quantitäten davon erkennen zu können. Die Reaction tritt immer sofort ein, und je grössere Mengen man von dem übermangansauren Kali damit entfärben kann, desto grösser der Gehalt an Jodkalium. — Offenbar hat man sich bei dieser schönen und einfachen Probe davon zu überzeugen, dass das Bromkalium keine anderen Körper enthält, die das übermangansaure Kali zu reduciren vermögen, von denen es bekanntlich sehr viele giebt. (Vergl. Jahresb. für 1856 S. 91, und den vorhergehenden Artikel „Jodetum kalicum".)

Cyanetum ferroso-kalicum. Nachdem Meyer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin I, 148) die Richtigkeit der im „Jahresberichte XIII, 88" angegebenen Theorieen über die Bildung des *Kaliumeisencyanürs* bestätigt hat, zufolge welcher dasselbe nur auf nassem Wege durch Reaction von Cyankalium auf metallisches Eisen, Schwefeleisen und Eisenoxydul entsteht, beschreibt er die jetzt übliche Fabrikation des Blutlaugensalzes. Die Angaben stimmen im Allgemeinen mit denen von Nöllner (Jahresb. für 1859 S. 90 und für 1860 S. 110) wohl überein und will ich daraus nur hervorheben, dass Schwefeleisen dabei verschiedene von Nöllner schon berührte Uebelstände im Gefolge hat, dass metallisches Eisen zu langsam wirkt, wenn man es nicht auf kostspieligem Wege höchst fein zertheilt anwendet, und dass sich demnach am besten frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat, welches man billiger aus Eisenchlorür wie aus Eisenvitriol fällen kann, dazu eignet, um das in der Schmelze erzeugte und dann in der Lösung derselben befindliche Cyankalium im Kaliumeisencyanür zu verwandeln.

Man bringt also das dabei nöthige Eisen nicht mehr, wie früher, mit in die Schmelze.

Kali nitricum. Der *Kalisalpeter* des Handels, selbst der gereinigte, soll nach Böttger (Buchn. N. Repert. XVII, 570) gegenwärtig fast allgemein *salpetrigsaures Kali* enthalten und dieses dadurch hineinkommen, dass man den Kalisalpeter meist durch wechselseitige Umsetzung von Chlorkalium und Chilisalpeter, der

nicht unerhebliche Mengen von salpetrigsaurem Natron enthalte, fabricire und dann durch Umkrystallisiren nicht gehörig reinige. Eine Prüfung ist nicht hinzugefügt worden, auch schon aus früherer Zeit bekannt, wo man in dem sogenannten englischen, in geschmolzenen plattrunden Kuchen vorkommenden Salpeter häufig die salpetrige Säure fand, die aber durch zu starke Schmelzhitze darin erzeugt worden war.

Ueber die *Bildung* des Salpeters in dem nordwestlichen Ostindien hat Palmer (Journ. für pract. Chemie CV, 279) mehrere interessante Mittheilungen gemacht. Das Salz hat nach ihm dort keine andere Quelle als in und um bevölkerten Dörfern und auch da nur so lange, als sie bewohnt bleiben.

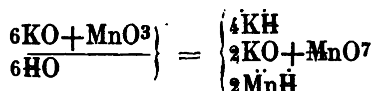
Kali chlorinicum. Lange (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1515) beschreibt ein zweckmässiges Verfahren zur Bereitung von *chlorsaurem Kali* im Grossen, und versinnlicht dabei die dazu nöthigen Apparate in Holzschnitten. Dieses Verfahren, dessen genauere Beschreibung ich hier übergehen muss, besteht darin, dass man durch Einleiten von Chlorgas in *heisse* Kalkmilch eine Lösung von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk erzeugt, das letztere Salz darauf durch Chlorkalium in Chlorcalcium und in chlorsaures Kali umsetzt und nun das letztere Salz durch Krystallisation etc. daraus gewinnt.

Kali bitartaricum crudum. In den Blättern des Weinstocks hat Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 87) so viel Weinstein entdeckt, dass er auf sie als eine neue Quelle zur Gewinnung dieses bekanntlich immer theurer gewordenen Salzes aufmerksam machen zu müssen glaubt.

Zerquetscht man die frischen Blätter mit ein wenig Wasser, so scheidet der dann ausgepresste Saft in der Ruhe eine grosse Menge Weinstein ab, und verdampft man ihn bis zu einem gewissen Grade, so erstarrt er beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen desselben.

In dem Saft der Blätter hat Reinsch ferner noch wenig *Eiweiss*, *Dextrin*, *Chenopodin* (Jahresb. für 1867 S. 130) und andere Salze gefunden.

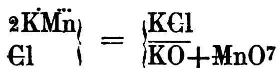
Kali hypermanganicum. Bekanntlich erzeugen sich bei der gewöhnlichen Bereitung des *übermangansauren Kalis* $=KO+MnO^7$ aus dem in der dazu, selbst nach Stichts Vorschrift (Jahresb. für 1867 S. 216), hergestellten Schmelze gebildeten mangansauren Kali $=\dot{K}\ddot{Mn}$ beim Behandeln mit Wasser nach



$$\left.\begin{matrix}6KO+MnO^3\\ \hline 6\dot{H}O\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}4\dot{K}\dot{H}\\ 2KO+MnO^7\\ 2\ddot{Mn}\dot{H}\end{matrix}\right.$$

ausser dem übermangansauren Kali auch ausgeschiedenes Mangansuperoxydhydrat und freies Kalihydrat, wovon das erstere $^1/_3$ und

das letztere $^2/_3$ von dem $\dot{K}\dddot{M}n$ im Gewicht beträgt, und welche beide verloren gehen. Ausserdem bedurfte die Schmelze zu dieser Verwandlung ein längeres Behandeln mit vielem Wasser und man bekam daher viel Flüssigkeit für die Verdunstung. Städeler (Journal für pract. Chem. CIII, 107) hat nun gezeigt, 1) dass die Behandlung auch mit viel weniger Wasser rascher und practischer verläuft, wenn man der Schmelze nach dem Vermischen mit der geringeren Menge von Wasser so viele Salzsäure zusetzt (aber nicht mehr), als zur Verwandlung des freiwerdenden Kalihydrats in Chlorkalium gerade erforderlich ist, und dass man 2) die Schmelze ohne den Verlust an Mangansuperoxydhydrat und überhaupt am vortheilhaftesten auf die Weise bearbeitet, wenn man sie in einem Kolben mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser übergiesst, nach mehrstündigem Aufweichen noch mal so viel Wasser zusetzt und unter häufigem Durchschütteln so lange Chlorgas hineinleitet, bis die grüne Farbe der Flüssigkeit in rein Roth übergegangen ist. Der Process verläuft dann einfach nach



in der Art, dass alles in der Schmelze erzeugte mangansaure Kali in Chlorkalium und in übermangansaures Kali übergeht, wozu, wie leicht einzusehen, gar nicht so viel Chlor erforderlich ist. Die durch das Chlorgas dann roth gewordene Flüssigkeit wird mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt, durch Glaspulver (oder Asbest) filtrirt, auf $^1/_5$ ihres Volums über freiem Feuer eingekocht und zum Erkalten hingestellt, wobei dann schon der grösste Theil des Salzes daraus anschiesst etc.

Denselben Vorschlag hatte auch schon Sticht gemacht, aber erst bei der Mutterlauge in Anwendung zu bringen empfohlen.

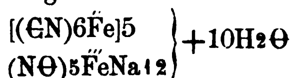
Dass ferner das *übermangansaure Kali* in Folge seiner oxydirenden Kraft beim Dispensiren einige Aufmerksamkeit erfordert, lehrt ein von Wittstein (Vierteljahresschrift XVII, 459) mitgetheilter Fall:

Ein in eine Apotheke gesandtes Recept verlangte eine Mischung von 320 Grammen übermangansaurem Kali, 320 Grammen Glycerin und 3200 Grammen Wasser. Das Salz wurde bei gelinder Wärme in dem Wasser aufgelöst und die Lösung in einer Flasche mit dem Glycerin vermischt. Schon in dem Augenblicke, wo das Glycerin hineinkam, erfolgte eine so heftige Reaction, dass ein Theil der Mischung gewaltsam aus der Flasche herausgeschleudert wurde, und in dem Rückstande wurden Mangansuperoxyd und ameisensaures Kali als Producte der Reaction erkannt.

Wie warm die Lösung noch war, und ob sie nicht nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur mit dem Glycerin ohne jene heftige Reaction mischbar war, ist nicht mitgetheilt worden, aber wenn dieses auch geschehen könnte, so dürfte doch bald eine langsamere Reaction eintreten, welche eine solche Ordination als unzulässig ausgewiesen haben würde.

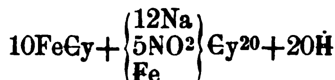
Natrium. Natrium.

Nitroprussidum natricum. Das *Nitroprussidnatrium* scheint auch die von Hadow (Jahresb. für 1867 S. 225) dafür aufgestellte Zusammensetzung $= FeCy^3 + \ddot{N} + 2NaCy$ nicht zu besitzen, indem Weith (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLVII, 312—339) eine Reihe von zur Aufklärung geeigneten Reactionen mit dem Nitroprussidnatrium vorgenommen und die Producte derselben einer gründlichen qualitativen und quantitativen Prüfung unterworfen hat, deren Resultate ihm nur mit der Annahme vereinbar erscheinen, dass dieses Salz weder $\dot{N}$ noch $\ddot{N}$, sondern, wie es schon Gerhardt für wahrscheinlich hielt, $\dot{N}$ enthält, und dass das Salz überhaupt als ein Complex von 10 Atomen Natriumeisencyanür $(1 = FeCy + 2NaCy + 12\dot{H})$ anzusehen sey, worin 5 Atome Natrium durch $5\ddot{N}$ und 3 Atome Natrium durch 1 Doppelatom Eisen ausgewechselt und 100 Atome Wasser ausgeschieden wären, und er gibt ihm daher die folgende moderne Zusammensetzungsformel



$$\left.\begin{matrix}[(CN)^6Fe]^5 \\ (NO)^5FeNa^{12}\end{matrix}\right\} + 10H^2O$$

welche nach der in diesen Jahresberichten befolgten einfacheren und dadurch klareren Formelschreibung die Gestalt von



$$10FeCy + \left\{\begin{matrix}12Na \\ 5NO^2 \\ Fe\end{matrix}\right\} Cy^{20} + 20\dot{H}$$

bekommen würde, worin dann offenbar das Natrium und Eisen mit 15 Cyan zu 12 NaCy und $1FeCy^3$ verbunden sind, aber welche Rolle die übrigen 5Cy und die $5\ddot{N}$ darin spielen, ist schwer einzusehen. Allein die Reactionen und deren Producte lassen noch keine andere einfachere Formulirung zu, auch steht mit denselben die Methode in Uebereinstimmung, nach der man das Nitroprussidnatrium, wie Weith gefunden hat, in folgender Art leicht darstellen kann:

Man versetzt eine verdünnte gemeinschaftliche Lösung von Natriumeisencyanür und salpetersaurem Kali mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid, bis sich das anfangs ausgeschiedene Berlinerblau beim Umschütteln zu einer braunen Flüssigkeit wieder aufgelöst hat, und lässt dieselbe 3 Tage lang ruhig stehen, worauf man sie von etwas Berlinerblau abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron sättigt und durch schwefelsaures Kupferoxyd ausfällt. So erhält man reines Nitroprussidkupfer, woraus nach dem Abwaschen durch Behandeln mit Natronlauge dann reines Nitroprussidnatrium hergestellt werden kann.

Es ist klar, dass wenn man in der obigen Formel die 12Na durch 12K oder durch 12H ersetzt, die Formeln für Nitroprussidkalium und Nitroprussidwasserstoffsäure erhalten werden. Ersetzt

man sie durch 12 Atome von anderen Metallen, so hat man die Formeln für andere Nitroprusside. — Das Specielle über diese Abhandlung muss in derselben nachgelesen werden.

Natron sulphurosum $= \dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}}+7\dot{\text{H}}$. Das *schwefligsaure Natron* krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. med. 5 Ser. IV, 66) in rhombischen Octaëdern und löst sich schon in 4 Theilen Wasser. Die Lösung absorbirt allmälig Sauerstoff, der es in schwefelsaures Natron verwandelt, was aus der Lösung mit 4 Theilen Wasser in dem Maasse seiner Bildung auskrystallisirt. Es reagirt schwach alkalisch, verliert an der Luft sein Krystallwasser, nimmt aber dafür Sauerstoff auf und verwittert zu pulverförmigem Glaubersalz. Es schmilzt beim Erhitzen und entwickelt dann schweflige Säure (Jahresb. für 1867 S. 228).

Natron bisulphurosum $= \dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}}^2+10\dot{\text{H}}$ krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 69) in vierseitigen, aber nur zweiflächig zugespitzten Prismen. Es verwittert an der Luft und verwandelt sich dann in pulverförmiges Glaubersalz. Das Salz schmeckt kühlend und wenig unangenehm salzig, verwittert an der Luft leicht zu wasserfreiem Glaubersalz, löst sich sehr leicht in Wasser und verwandelt sich darin an der Luft allmälig in Glaubersalz.

Natron hyposulphurosum $= \dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}}+5\dot{\text{H}}$ krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 66) in grossen farblosen, glasklaren, rhombischen Prismen, schmeckt kühlend, wenig salzig und zuletzt etwas bitter, löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser, und erhält sich in Berührung mit der Luft lange Zeit unverändert (Jahresb. für 1867 S. 228).

Natron carbonicum crudum. Ueber das Auftreten und die Gewinnung der *Soda* aus den sogenannten Natron-Seen in Ungarn theilt Temple (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 1) die interessanten Verhältnisse der gegenwärtigen Zeit mit, worauf ich hier hinweise.

Von der aus diesen Seen gewonnenen Soda hat ferner Schapringer (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1468) zwei Sorten analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	(a)	(b)
Kohlensaures Natron	28,87	40,25
Chlornatrium . . .	31,00	53,93
Schwefelsaures Natron	0,13	0,45
Kohlensauren Kalk .	0,39	1,54
Sand und Thon . .	0,41	1,45
Wasser	39,04	2,09
Verlust	0,16	0,29.

Die Probe (a) bildete nussgrosse, leicht zerreibliche und gelblichweisse Stücke, und die Probe (b) war eine calcinirte und gemahlene Soda, ein fast weisses Pulver.

Schwager (Polyt. Centralbl. 1868 S. 1469) bereitet die Soda künstlich auf die Weise, dass er ein Doppelsalz von Chlornatrium und Chloraluminium herstellt, dasselbe schmilzt, wobei sich unter Entwickelung von Salzsäure, welche ebenfalls aufgefangen und verwerthet wird, Thonerde-Natron erzeugt, welche Verbindung mit Kohlensäure das kohlensaure Natron gibt, unter Abscheidung der Thonerde, die mit der erhaltenen Salzsäure wieder in Chloraluminium verwandelt wird, in Folge dessen die Fortsetzung der Fabrikation immer nur Chlornatrium erfordert und neues Chloraluminium nur in so weit, als ein etwaiger Verlust davon erheischt.

Wegen der neueren Arbeiten über die Fabrikation der Soda im Grossen von Hargreaves, Ungerer, Kessler, Lunge und Mond verweise ich hier auf das „Chemische Centralblatt N. F. XIII, 1057—1077", wo dieselben der Reihe nach sehr ausführlich abgehandelt vorliegen.

Natron arsenicicum. Bei der gewöhnlich vorgeschriebenen Bereitung des *arseniksauren Natrons* durch Zusammenschmelzen der arsenigen Säure mit kaustischem und salpetersaurem Natron entwickelt sich, wie Warner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 503) gefunden hat, eine reichliche Menge von schädlichen Arsenikdämpfen (dies dürfte aber wohl nur dann der Fall seyn, wenn die Salpetersäure in dem salpetersauren Natron zur Oxydation der arsenigen Säure nicht ausreicht und diese sich auf eigne Kosten in der Glühhitze (Jahresb. für 1854 S. 86) in Arseniksäure und in metallisches Arsen spalten muss).

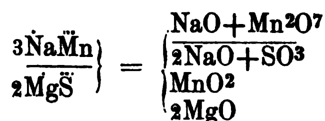
Warner findet es daher practischer und nicht gefährlich, wenn man 3 Theile arsenige Säure in Natronlauge warm auflöst, die Lösung von 2 Theilen salpetersaurem Natron dazu setzt, die Mischung zur Trocke verdunstet und die Masse dann im Tiegel schmilzt, bis sie ruhig fliesst, nun erkalten lässt etc. In den dabei weggehenden rothen Dämpfen soll sich keine Spur von Arsenik nachweisen lassen, was auch wohl richtig ist, da dieses Verfahren auf einem Umwege dieselbe Bedeutung hat, wie die vorhergehende, aber hinreichend Salpetersäure für die Oxydation zur Concurrenz bringt.

Aber warum will man nicht den kostbaren Tiegel sparen und viel einfacher (Jahresb. für 1865 S. 86) die arsenige Säure in einer Porcellanschale mit Salpetersäure übergiessen, dieselbe sich darin oxydiren und auflösen lassen, die Flüssigkeit zur Entfernung aller überschüssigen Salpetersäure zur Trockne verdunsten, nun mit kohlensaurem Natron sättigen etc.?

Natron supermanganicum. Zur Bereitung dieses ähnlich wie übermangansaures Kali anwendbaren *übermangansauren Natrons* gibt Tessié du Motey (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 225) das folgende, angeblich sehr vortheilhafte Verfahren an:

Man fällt die bei der Bereitung des Chlors erzeugte Lösung von Manganchlorür mit Kalkmilch, vermischt das dabei ausgefällte,

ausgewaschene und getrocknete Manganoxyd mit kaustischem Natron und setzt das Gemisch in Berührung mit der Luft einer Temperatur von +400° aus, wodurch man mangansaures Natron hervorbringt. Nach dem Erkalten löst man die Masse in Wasser und vermischt die Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, wodurch nach



unter Abscheidung von Mangansuperoxyd und Magnesia eine Flüssigkeit entsteht, welche neben dem übermangansaurem Natron noch schwefelsaures Natron erzeugt, welche Salze nach dem Klären der Flüssigkeit durch Verdunsten krystallisirt und getrennt werden, oder es wird die Flüssigkeit direct zum Bleichen von Geweben etc. angewandt, wie solches schon früher von Barreswil empfohlen war.

Wahrscheinlich dürfte in derselben Weise auch übermangansaures Kali erzielt werden können, wenn man für die Schmelze Kalihydrat, anstatt Natronhydrat, anwenden würde.

Lithium. Lithium.

Lithion carbonicum. Das *kohlensaure Lithion* bereitet Mierzinsky (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 53) aus Lepidolith auf folgende Weise:

Man digerirt allemal 25 Theile des fein pulverisirten Lepidoliths mit 30 Theilen englischer Schwefelsäure nach gehöriger Durchmischung 24 Stunden lang, bringt die Masse nun in einen Tiegel, schmilzt sie im Calcinirofen so lange, bis alle überschüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist und löst sie nach dem Erkalten in heissem reinen Wasser, wobei anderweitig verwendbare reine Kieselerde zurückbleibt, die man abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniakliquor ausgefällt, der aus Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd bestehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorbarium behandelt, der dabei entstandene schwefelsaure Baryt (welcher als Barytweiss verwerthet werden kann) abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird nun 3 Mal nach einander mit Alkohol digerirend ausgezogen, jedesmal von dem zurückbleibenden Chlorkalium abfiltrirt, und die vermischten Filtrate anfangs destillirend und dann frei verdunstend bis zur Syrupdicke gebracht.

Dieses dicke Liquidum ist nun Chlorlithium, woraus man in bekannter Weise das kohlensaure Lithium durch kohlensaures Ammoniak niederschlägt, dann mit Alkohol auswäscht und trocknet.

Ammonium. Ammonium.

Sal ammoniacum boraciticum. Die über den sogenannten *Boracitsalmiak* im Jahresberichte für 1865 S. 108 referirten Mittheilungen von Hager sind von Grote (Hager's Centralhalle IX, 431) ungefähr in derselben Art wieder in Erinnerung gebracht worden, aber Derselbe knüpft daran noch eine genaue Bereitungsweise der sogenannten

Magnesia boro-citrica, welche Hager damals nicht mitgetheilt hatte, in der Art, wie er sie in einer besonderen Broschüre von Becker, der diese *borcitronensaure Talkerde*

Borocites citratus nennt, gefunden hat. Nach Vorschrift desselben werden 100 Grammen fein pulverisirter Boracit so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr auf Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd reagirt. Dann wird das gewaschene Pulver mit 250 bis 300 Grammen Wasser erhitzt und nach und nach so viele Citronensäure zugesetzt, bis sich der Boracit im Sieden völlig aufgelöst hat, wozu 220 bis 224 Grammen Citronensäure erforderlich sind. Dann wird die Lösung filtrirt, zum dicken Syrup verdunstet, wobei zuletzt ein Umrühren erforderlich wird, und einige Tage lang ruhig gestellt, wobei das Liquidum allmälig zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt, den man zerreibt und dann auf einem Wasserbade völlig austrocknet. Von diesem nun fertigen Präparat erhält man etwa 320 Grammen. Es besteht aus citronensaurer Magnesia, freier Citronensäure, freier Borsäure und Chlormagnesium, da der Boracit bekanntlich nach der Formel $(\dot{M}g^3\bar{B}^4)^2 + MgCl$ zusammengesetzt ist (Jahresb. für 1867 S. 184).

Den Boracit dazu bekam Grote von Dr. A. Frank in Stassfurth und wird ihn Jeder sich von Demselben leicht verschaffen können.

Uebrigens wird man nach Grote auch ohne den Boracit leicht dasselbe Präparat herstellen können, wenn man 140 Theile Magnesia usta, 290 Theile Salzsäure von 1,12 spec. Gew., 280 Theile Borsäure und 1007 Theile Citronensäure zusammen in der nöthigen Menge von Wasser löst und die Lösung wie vorhin zur Trockne bringt, wodurch man 1454 Theile von dem Präparat erhält.

Dagegen liefert eine im „Pharmaceutischen Kalender für 1868" gegebene und daraus in Becker's Broschüre übergegangene Vorschrift ein anderes Product, welches kein Chlormagnesium enthält, worauf aber Becker ein Gewicht zu legen scheint.

Schliesslich berichtigt Grote eine Angabe von Gräger, welcher behauptet, dass eine Lösung von Citronensäure den Boracit löse, ohne dass sich nachher Borsäure oder borsaure Talkerde abscheide, indem aus einer solchen Lösung beim Erkalten reichlich Borsäure auskrystallisirt.

Calcium. Calcium.

Calcaria. Die Löslichkeit des ***Kalkhydrats*** in reinem Wasser und in ungleich starkem Ammoniakliquor bei +15° ist von Kornemann (der Apotheker VIII, 14) geprüft worden, und lösen nach seinen Versuchen:

100 Theile Wasser	. . . .	0,1976	Th. $\dot{Ca}\dot{H}$.
100 „ „	+ 1 Proc. Ammoniak	0,1740	„ „
„ „ „	+ 3 „ „	0,1371	„ „
„ „ „	+ 5 „ „	0,1332	„ „
„ „ „	+ 8 „ „	0,0861	„ „
„ „ „	+10 „ „	0,0746	„ „
„ „ „	+11½ „ „	0,0652	„ „
„ „ „	+15½ „ „	0,0472	„ „
„ „ „	+19½ „ „	0,0419	„ „

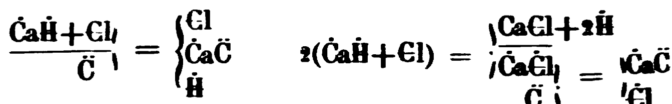
auf, woraus folgt, dass das Wasser um so weniger Kalk auflöst, je grösser der Gehalt an Ammoniak. — Nach diesen Versuchen würde 1 Theil Kalkhydrat 506 Theile und 1 Theil reiner Kalk 668,6 Theile Wasser zur Lösung bedürfen, mithin viel weniger, wie Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 93) und Fleck (das. für 1855 S. 90) gefunden haben.

Calcaria chlorata. Gleichwie Bolley & Lohner (Jahresb. für 1859 S. 87) und Fresenius (das. für 1861) hat auch Kolb (Compt. rend. LXV, 530) gefunden, dass die Absorption des Chlorgases vom trocknen Kalkhydrat schon vollständig aufhört, wenn noch nicht aller Kalk als damit verbunden oder chemisch umgesetzt angesehen werden kann. Aber während seine Vorgänger gefunden zu haben angeben, dass die Grenze der Absorption stattfinde, wenn sich $2Ɛl$ und $4\dot{Ca}\dot{H}$ in $\dot{Ca}\dot{Ɛl}+CaƐl\dot{H}^2+2\dot{Ca}\dot{H}$ umgesetzt hätten, erfolgt nach den Versuchen von Kolb jene Grenze erst, wenn sich die $2Ɛl$ mit $3\dot{Ca}\dot{H}$ vereinigt haben, das Product also nach der bisherigen Anschauungsweise mit der Formel $\dot{Ca}\dot{Ɛl}+CaƐl\dot{H}^2+\dot{Ca}\dot{H}$ auszudrücken seyn würde.

Inzwischen glaubt Kolb, dass bei der Bereitung des Chlorkalks eine solche chemische Wechselwirkung zwischen Kalk und Chlor noch gar nicht vor sich gehe, sondern er hält es für wahrscheinlicher, dass sich der Kalk, gleichwie man dies gleich anfangs annahm, als Oxyd direct unverändert mit dem Chlor vereinige, nach Kolb zu $(\dot{Ca}\dot{H}+Ɛl)^2+\dot{Ca}\dot{H}$ oder nach Bolley's Resultaten zu $(\dot{Ca}\dot{H}+Ɛl)^2+2\dot{Ca}\dot{H}$, und dass erst dann, wenn Wasser hinzugebracht werde, die Umsetzung der $2(\dot{Ca}\dot{H}+Ɛl)$ zu $\dot{Ca}\dot{Ɛl}+CaƐl\dot{H}$ erfolge, an der man, als gleich von vorn herein stattfindend, schon lange nicht mehr zweifelte.

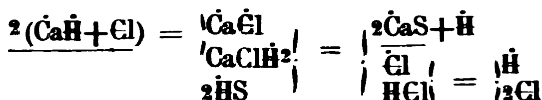
Diese Annahme gründet Kolb auf seine Erfahrungen, dass nur der trockne Chlorkalk mit trockner Kohlensäure freies Chlor

entwickelt, dagegen bei Concurrenz vom Wasser, also auch in feuchter Luft, nur chlorige Säure abgibt. Die Abgabe von freiem Chlor und von unterchloriger Säure würde sich nach Kolb's Ansichten nach den beiden Gleichungen

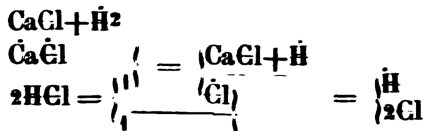


auf die Weise erklären, dass die Kohlensäure bei *Abwesenheit* von Wasser den Kalk bindet und das Chlor davon frei macht, dass aber bei *Gegenwart* von Wasser zuerst eine Umsetzung von 2 ($\dot{C}a\dot{H}$ + $\ominus$l) in $CaClH^2$ und in $=\dot{C}a\dot{C}l$ erfolgt und die Kohlensäure dann aus dem letzten Salz die unterchlorige Säure abscheidet, da sie stärker wie diese ist, aber nicht so stark, dass sie, gleichwie auch diese unterchlorige Säure auch auf das Chlorcalcium wirken könnte. Die chlorige Säure würde danach als solche nur die Hälfte des Chlors aus dem Chlorkalk wegführen, während die andere Hälfte im Chlorcalcium zurückbleibt.

Dagegen ist der Sachverhalt ein anderer, wenn man den Chlorkalk mit Wasser anrührt und nun eine *stärkere*, auch auf das Chlorcalcium wirkende Säure hinzufügt, denn nach



würde nun z. B. mit Schwefelsäure das gesammte im Chlorkalk vom Kalk gebundene Chlor dadurch wieder frei zum Vorschein kommen, dass sich zunächst 2 Atome des Calciumoxyd-Chlorürs auf eigne Kosten in 1 Atom unterchlorigsaure Kalkerde und 1 Atom Chlorcalcium umsetzen, dass darauf die Schwefelsäure mit beiden Salzen einerseits schwefelsauren Kalk und anderseits freie unterchlorige Säure und Salzsäure erzeugt, und dass diese beiden Säuren, wie schon lange bekannt, in Wasser und freies Chlor zerfallen. Mit Salzsäure würde dieselbe Menge von freiem Chlor entwickelt werden, aber nach Vollendung des ersten Processes durch Wasser auf folgende Weise:



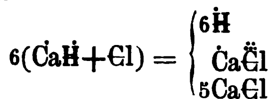
dass sie also das Chlorcalcium intact lässt und nur aus der unterchlorigsauren Kalkerde die unterchlorige Säure frei macht, um sich selbst mit dieser in Wasser und Chlorgas umzusetzen.

Nach Bolley's Versuchen würden danach 100 Gewichtstheile Kalkhydrat nur 48, aber nach denen von Kolb 64 Gewichtstheile Chlor absorbiren, der fertige und gesättigte Chlorkalk somit im

ersten Falle 32,5 und im zweiten Falle 39 Proc. actives Chlor enthalten können, was er trocken mit trockner Kohlensäure oder mit Wasser und starken Säuren völlig, aber mit Wasser und Kohlensäure nur zur Hälfte in Gestalt von unterchloriger Säure (im ersten Falle = 19,6 und im zweiten Falle = 23,6 Proc. vom Chlorkalk) wieder abgeben müsste.

Nachdem nun das trockne Kalkhydrat so viel Chlor aufgenommen hat, kann auch nach Kolb auf keinerlei Weise noch mehr Chlor damit vereinigt werden, und ist nach demselben, wie schon erwähnt, das Endproduct mit $2(\dot{C}a\dot{H}+Cl)+\dot{C}a\dot{H}$ auszudrücken.

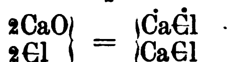
Der trockne Chlorkalk erweicht nach Kolb schon beim gelinden Erhitzen, gibt dann Wasser ab, und nach kurzer Zeit findet man ihn nach



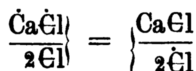
in ein Gemisch von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium, in dem Atomverhältniss von 1 : 5, verwandelt. Licht zeigt dagegen auf trocknem Chlorkalk keinen bemerkbaren Einfluss.

Bei dem sogenannten flüssigen Chlorkalk, welcher unter dem Namen

Liquor Calcariae chloratae s. *Liquor Calcariae oxymuriaticae* officinell ist, bleiben dagegen unsere bisherigen theoretischen Ansichten auch nach Kolb unverändert. Bei seiner Bereitung durch Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch setzen sich demnach sogleich allemal 2 Atome Kalk mit 2 Aequivalenten Chlorgas um nach



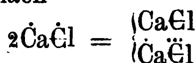
in Chlorcalcium und in unterchlorigsaure Kalkerde, welche beide auch zu diesen gleichen Atomen in die Lösung übergehen, und man kann den ganzen angewandten Kalk durch hinreichendes Chlor auf diese Weise verwandeln (während bei dem trocknen Chlorkalk nach Bolley $1/2$ und nach Kolb $1/3$ des Kalks völlig intact bleibt), aber durch mehr Chlor kann man den flüssigen Chlorkalk auch wieder verderben, indem nach seiner richtigen Bildung die Flüssigkeit noch immer mehr Chlorgas absorbirt, welches sich nach



mit der unterchlorigsauren Kalkerde in Chlorcalcium und in freie unterchlorige Säure verwandelt, so dass die Flüssigkeit nach Vollendung dieser Reaction 2 Atome Chlorcalcium und 2 Aequivalente freier unterchloriger Säure enthalten und mit noch mehr Chlor keine weitere Veränderung mehr erfahren würde, als dass das unabsorbirt durchgehende Chlorgas die unterchlorige Säure daraus mit wegführt (vergl. Jahresb. für 1845 S. 91 ff.).

In dem flüssigen Chlorkalk macht Kohlensäure nur unterchlorige Säure frei, aber starke Säuren reines Chlorgas, wie solches aus den obigen Angaben über das Verhalten des festen Chlorkalks gegen Wasser und Säuren leicht zu folgern ist. Wollte man aber zu einer Lösung des festen Chlorkalks in Wasser oder zu dem mit derselben gleichbedeutenden flüssigen Chlorkalk nur so viel von einer starken Säure setzen, dass sie bloss ihre nächste Wirkung auf die unterchlorigsaure Kalkerde vollenden und dann nicht auch auf das Chlorcalcium wirken könnte, so würde man in der Flüssigkeit natürlich nur unterchlorige Säure freimachen und kein freies Chlorgas erzielen.

Der flüssige Chlorkalk muss gegen Licht geschützt aufbewahrt werden, weil sich, wie Kolb gefunden hat, die unterchlorigsaure Kalkerde darin sonst nach



in Chlorcalcium und in chlorigsaure Kalkerde verwandelt, während diese durch Licht bewirkte Umsetzung durch selbst mehrstündiges Kochen nicht stattfindet.

Der Chlorkalk wirkt oxydirend und bleichend, indem die zum Sauerstoff verwandten Substanzen denselben direct aus dem unterchlorigsauren Kalk wegnehmen und diesen zu Chlorcalcium reduciren, und ist z. B. zum Bleichen ein Zusatz von einer Säure nicht erforderlich (vergl. auch: Journ. de Pharmacie d'Anvers XXIV, 149).

Calcaria sulphurosa $=\dot{C}a\ddot{S}$ ist nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 66) ein wenig in Wasser lösliches Salz, welches widrig schmeckt und selten innerlich angewandt wird.

Calcaria hyposulphurosa $=\dot{C}a\bar{S}$ krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 66) in durchsichtigen, schief abgestumpften hexaëdrischen Prismen. Es effloresсirt leicht an der Luft, und scheidet bei +25 bis 30° Schwefel aus, während es sich dadurch in schwefligsaure Kalkerde verwandelt, mit welcher daher das Salz des Handels häufig verunreinigt ist (Jahresb. für 1864 S. 152).

Calcaria phosphorica. Die frischen, von ihrem äusseren und inneren Periosteum sorgfältig befreiten

Knochen von Menschen, Ochsen, Schildkröten (Testudo graeca) und Meerschweinen sind von Zalesky (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 442) auf ihren Gehalt an organischen und an unorganischen Substanzen so wie auf die Bestandtheile der letzteren genau untersucht worden, und er hat nach Procenten gefunden in denen von

	Mensch	Ochsen	Schildkröte	Meerschwein
Unorganische Substanz	65,44	67,98	63,05	65,30
Organische Substanz	34,55	32,02	36,95	34,70

Als Bestandtheile der unorganischen Substanz wurden wiederum nach Procenten gefunden in denen von

	Mensch	Ochsen	Schildkröte	Meerschwein
Kalkerde .	52,965	53,887	52,396	54,025
Talkerde . .	0,521	0,468	0,565	0,483
Phosphorsäure	39,019	40,034	38,672	40,381
Kohlensäure	5,734	6,197	5,276	0
Chlor . .	0,183	0,200	0	0,133
Fluor . .	0,229	0,300	0,204	0

Diese Bestandtheile combinirt Zalesky dann in der Art zu Salzen, dass die Knochen nach Procenten enthalten würden von

	Mensch	Ochsen	Schildkröte	Meerschwein
$\dot{\mathrm{Ca}}^3\dddot{\ddot{\mathrm{P}}}$ . . .	83,8886	86,0961	85,9807	87,3791
$\dot{\mathrm{Mg}}^3\dddot{\ddot{\mathrm{P}}}$ . . .	1,0392	1,0237	1,3568	1,0545
$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$, CaF und CaCl	7,6475	7,3569	6,3188	7,0269

Wenn in den Knochen der Schildkröte kein Chlor vorkommt, so muss von den 3 letzten Bestandtheilen das CaCl, und wenn die vom Meerschwein weder $\ddot{\mathrm{C}}$ noch F enthalten, so muss von denselben sowohl $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ als auch CaF abgezogen werden.

Den phosphorsauren Kalk hat man bisher gewöhnlich als nach der Formel $\dot{\mathrm{Ca}}^8\ddot{\mathrm{P}}^3 = \dot{\mathrm{Ca}}^2\ddot{\mathrm{P}} + 2\dot{\mathrm{Ca}}^3\dddot{\ddot{\mathrm{P}}}$ zusammengesetzt angenommen.

Calcaria carbonica pura. Zur Herstellung von chemisch reiner kohlensaurer Kalkerde kann man nach Graeger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 158) eben so einfach als sicher gelangen, wenn man Kalkhydrat mit einer Lösung von so vielem salpetersauren Ammoniak, dass etwas von dem Kalkhydrat übrig bleibt, eine Zeitlang digerirt und dann filtrirt. Das Filtrat ist nun eine Lösung von reinem salpetersauren Kalk und freiem Ammoniak, und alle fremden Körper des Kalks sind daher nicht mit in die Lösung übergegangen. Leitet man nun gewaschenes Kohlensäuregas in in das klare Filtrat, so schlägt sich daraus reiner kohlensaurer Kalk in Gestalt eines schweren Krystallpulvers nieder, zu dessen vollendeter Abscheidung noch etwas kohlensaures Ammoniak zugefügt wird, worauf man abfiltrirt, abwäscht und trocknet.

Die von dem reinen kohlensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit enthält regenerirtes salpetersaures Ammoniak und kann, wenn man den kleinen Ueberschuss von zugesetztem kohlensauren Ammoniak mit salpetersäure sättigt, immer wieder zur Behandlung neuer Portionen von Kalkhydrat angewandt werden.

Wendet man dabei zur Entwickelung der Kohlensäure einen bituminösen Kalkstein an, so enthält nachher der kohlensaure Kalk etwas Organisches, in Folge dessen er beim Erhitzen grau, aber beim stärkeren Erhitzen blendend weiss wird.

Calcaria lactica. Die *milchsaure Kalkerde* als gewöhnlicher Ausgangspunkt für die künstliche Bereitung aller Milchsäure-Verbindungen hat Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 504) immer sicher und rein auf folgende Weise erhalten:

Man löst 12 Pfund Rohrzucker kalt in 50 Pfund Wasser, setzt 1 Unze Weinsäure und 1 Unze destillirten Essig hinzu, lässt an einem mässig warmen Orte ruhig stehen und vermischt die Flüssigkeit mit einer durch zweckmässiges Zusammenreiben von 5 Unzen alten stark riechenden Käse, 3 Pfund Schlämmkreide und 10 Pfund geronnener saurer Milch erhaltenen Masse, und stellt die Mischung an einen warmen Ort, wo die Temperatur nicht unter +35° sinken kann, und zwar 14 Tage lang, indem man sie täglich 3 bis 4 Mal gut durchrührt, während welcher Zeit sie sich in einen immer dicker werdenden Brei verwandelt, den man nun colirt und scharf auspresst. Das ausgepresste Liquidum versetzt man nun für jedes Pfund mit 1 Drachma Galläpfel-Tinctur, lässt nach gehörigem Durchschütteln damit 24 Stunden lang ruhig stehen, filtrirt klar ab und verdunstet unter Umrühren zur Trockne.

Der so gewonnene milchsaure Kalk ist ein reines weisses Pulver, welches sich in 6 Theilen kaltem Wasser völlig und klar auflöst.

Zur leichteren Regulirung der zweckmässigen Temperatur für die Gährung empfiehlt Werner, dieselbe im Sommer auszuführen. — Den von mehreren Chemikern verworfenen Zusatz von destillirtem Essig empfiehlt Werner aus voller Ueberzeugung aus dem Grunde als höchst zweckmässig, weil gerade durch ihn die milchsaure Kalkerde gleich so schön weiss erhalten werde. (Nach der Art, wie dieses Salz ohne Umkrystallisiren erhalten wird, dürfte es aber doch wohl ein wenig essigsauren Kalk enthalten. Ausserdem kann man an die Methode die Frage richten, ob nicht in dem, beim directen Auspressen der ausgegohrenen Masse erhaltenen Presskuchen noch milchsaure Kalkerde stecken bleibt, die man durch nochmaliges Ausziehen mit Wasser auch noch gewinnen könnte?)

Calcaria saccharata. Die Verbindung des Kalks mit Zucker $= \dot{C}a^3 + 4C^6H^{10}O^5 + 2\dot{H}$, welche 19,71 Proc. Kalk 76,07 Proc. Zucker und 4,22 Proc. Wasser enthält (Jahresb. für 1859 S. 99) und welche wohl die zweckmässigste Form ist, in welcher man Kalk als Medicament anwenden kann, scheint auch allgemeiner in Gebrauch zu kommen, wofür die Aufnahme derselben in die „British Pharmacopoeia von 1867" spricht, wiewohl im aufgelösten Zustande unter dem Namen

Saccharated Solution of Lime, und Hager (Centralhalle IX, 191) theilt dafür unter dem Namen

Calcaria saccharata soluta s. *Liquor Calcariae saccharatae* die Vorschrift jener Pharmacopoe in der folgenden Gestalt ins Lateinische übersetzt mit:

R. Calcariae hydricae P. 1
Sacchari albissimi P. 2
Conterendo mixtae in lagenam
Aquae destillatae P. 20
continentem ingerantur. Lagena obturata per horas quatuor ad quinque seponatur, tum liquor clarus siphonis ope defundatur et in lagena bene clausa servetur.

Eine solche Lösung, deren Gehalt an Kalk noch nicht ermittelt worden, erscheint jedoch wohl nicht so zweckmässig, wie die oben erwähnte feste Verbindung.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia sulphurica. Um den Gehalt an *krystallisirter schwefelsaurer Talkerde* $=\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}$ in einer Lösung in Wasser einfach aus dem specif. Gewichte derselben zu erfahren, hat Oudemans (Zeitschrift für analyt. Chemie VII, 419) die folgende Tabelle ermittelt und mitgetheilt:

Specif. Gew.	Procente	Specif. Gew.	Procente	Specif. Gew.	Procente
1,0046	1	1,0702	14	1,1399	27
1,0096	2	1,0754	15	1,1454	28
1,0146	3	1,0804	16	1,1510	29
1,0196	4	1,0859	17	1,1566	30
1,0246	5	1,0911	18	1,1622	31
1,0296	6	1,0964	19	1,1679	32
1,0346	7	1,1018	20	1,1736	33
1,0396	8	1,1071	21	1,1793	34
1,0446	9	1,1125	22	1,1850	35
1,0497	10	1,1179	23	1,1908	36
1,0548	11	1,1234	24	1,1965	37
1,0599	12	1,1289	25	1,2023	38
1,0650	13	1,1344	26	1,2082	39
				1.2146	40

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte sind sämmtlich bei $+11^{\circ},2$ gemacht worden.

Magnesia sulphurosa $=\dot{Mg}\ddot{S}$. Die *schwefligsaure Talkerde* krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 65) in durchsichtigen Octaëdern, aber bei einer gestörten Krystallisation bekommt man sie in kleinen sandigen Körnchen, welche ähnlich, wie der Rohrzucker, zu unregelmässigen Massen conglomeriren. Sie schmeckt etwas erdig und darauf schwach schweflig, schmilzt beim Erhitzen, entwickelt dann schweflige Säure und nach hinreichendem Glühen bleibt nur reine Talkerde zurück. Das krystallisirte Salz ist ziemlich luftbeständig, aber allmälig zerfällt es doch zu Pulver, indem es sich dabei in schwefelsaure Talkerde verwandelt, und diese Verwandlung geht noch viel rascher vor sich, wenn man es in Wasser löst und die Lösung in Berührung mit Luft stehen lässt. Bei $+15^{\circ}$ bedarf 1 Theil des Salzes 20 Theile Wasser zur Lösung. — Ueber den noch nicht für die Anwendung dieses Salzes als Heilmittel gesetzlich festgestellten Gehalt an Krystallwasser (Jahresb. für 1867 S. 236) und über denselben in dem von ihm beschriebenen Salz bemerkt Polli nichts.

Magnesia hyposulphurosa $=\dot{Mg}\ddot{S}+6\dot{H}$ krystallisirt nach Polli (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 65) in schönen durchsichtigen und

perlmutterglänzenden Prismen, welche widrig schmecken, und deren Krystallwasser fast die Hälfte ihres Gewichts beträgt. Die Schwierigkeiten der Bereitung machen dieses Salz für den medicinischen Gebrauch weniger geeignet, wie die schwefligsaure Talkerde.

Ferrum. Eisen.

Spiritus Ferri chlorati aethereus. Bekanntlich erzeugt sich in diesem Präparat gewöhnlich ein Absatz von Eisenoxychlorid, durch dessen Abfiltriren dasselbe natürlich immer ärmer an Eisen wird. Indem Rizy (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 200) darauf aufmerksam macht, räth er zur Vermeidung dieses Uebelstandes, dasselbe nach frischer Bereitung dem directen Sonnenlichte auszusetzen, wobei sich der Absatz löst und dann nicht wieder entsteht, auch wenn es nachher die ursprüngliche goldgelbe Farbe von Neuem angenommen hat, und er erklärt diese Erscheinung mit der Annahme, dass sich einerseits Aethylchlorür und dadurch anderseits unlösliches Eisenoxychlorid erzeuge, dass darauf im Sonnenlichte aus dem Letzteren wieder Eisenchlorür entstehe unter Ausscheidung von Sauerstoff, der so viel Essigsäure aus Aether erzeuge, die gerade hinreichend sey, um den Absatz nicht wieder erscheinen zu lassen. — Die beobachteten Thatsachen erscheinen wohl eben so richtig, als deren Erklärung, welche zwar manches Richtige involvirt, bei einer genaueren Untersuchung wahrscheinlich noch einige Veränderungen erfahren dürfte.

Ferrum jodatum lamellatum wird nach Hager (Centralhalle IX, 296) erhalten, wenn man 2 Theile Eisen mit 20 Theilen Wasser und 8 Theilen Jod in bekannter Weise bis zur vollendeten Bildung einer Eisenjodürlösung behandelt, die Lösung filtrirt, mit einer möglichst concentrirten Lösung von 5 Theilen Zucker und 75 Theilen Gummi arabicum vermischt, die Mischung bis zur dicken Syrupconsistenz verdunstet, das dicke Liquidum auf Porcellanflächen, die mit einem geölten Lappen abgerieben worden sind, ausstreicht und darauf austrocknen lässt, worauf sich das Präparat leicht zu Plättchen davon abstossen und sammeln lässt. — Es enthält 10 Proc. Eisenjodür.

Dieses Präparat scheint eine in geschlossenen Gläsern sehr haltbare und daher zweckmässige Form für Eisenjodür zu seyn. Es betrifft offenbar die Vorschrift von Pavesi (Jahresb. für 1866, S. 212), aber ordnungsmässig verfasst.

Syrupus Ferri jodati. Eine von Tilden ausgesprochene Erfahrung über den *Eisenjodürsyrup*, zufolge welcher sich derselbe besser halten sollte, wenn man ihn aus Eisenfeile bereite, als wenn man ihn mit Eisendraht darstelle, ist von Groves (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 421) weiter verfolgt worden.

Von der Vermuthung ausgehend, dass die Eisenfeile sowohl Phosphor als auch Schwefel enthalte, dass diese beiden Körper bei ihrer Behandlung mit Jod zunächst Jodphosphor und Jodschwefel

und diese beiden Verbindungen wiederum einerseits Jodwasserstoff und anderseits Phosphorsäure und Schwefelsäure erzeugten, und dass die eine oder die andere, oder gleichzeitig beide Säuren das Schutzmittel für den Syrup beträfen, bereitete Groves 7 verschiedene Eisenjodürsyrupe mit verschiedenen Eisensorten, ohne und mit einem Zusatz von Phosphorsäure oder von Schwefelsäure, und wurden diese Syrupe in nicht ganz angefüllten Flaschen einige Monate lang dem Tageslichte ausgesezt, worauf dieselben deutlich auswiesen, dass er sich in seiner Vermuthung nicht geirrt zu haben glaubt, und dass Phosphorsäure den Syrup noch besser gegen die bekannte Veränderung und Färbung schützt, als wie Schwefelsäure, in Folge dessen er dann in seiner Praxis den Syrup mit einem Zusatz von Phosphorsäure versah und zwar immer mit Erfolg. Er empfiehlt daher diesen Zusatz allgemein in Anwendung zu bringen, und zwar allemal 32 Unzen des fertigen Syrups mit 15 Grammen verdünnter Phosphorsäure zu mischen, um ihn dadurch für eine unbegrenzte Zeit in ganz oder halb gefüllten Flaschen unveränderlich zu machen. Die Phosphorsäure muss aber dem fertigen und ganz erkalteten Syrup zugemischt werden, weil sie in der Wärme den Rohrzucker sonst in Traubenzucker verwandeln und der Syrup deswegen in anderer Art verderben würde. — Ohne Erlaubniss der Pharmacopoeen und Aerzte dürfte dieser Zusatz aber wohl nicht gemacht werden, wenn er möglicherweise auch eine solche schützende Kraft haben sollte.

Syrupus Ferri jodati Dr's Saytzeff No. 1. Ueber einen so genannten Eisenjodürsyrup theilt Casselmann (Pharmac. Zeitschr. für Russland VII, 351) eine Nachricht mit, nach welcher derselbe Syrupus simplex sei, der für jede Drachme 1 Gran Eisenjodür enthalte, ohne aber diese Nachricht verbürgen zu können.

An diese Mittheilung schliesst Casselmann dann noch folgende Notiz über eine zweckmässige Aufbewahrung des Eisenjodürsyrups:

„In denjenigen Apotheken, wo ein so leicht zersetzbares Präparat, wie der Syrupus Ferri jodati, sehr stark geht, erhält man nach Tilden denselben am besten auf die Weise unverändert, dass man den frisch bereiteten Syrup noch warm in eine erwärmte, am Boden mit Quetsch- oder Glashahn versehene und so viel Provençeröl enthaltende Flasche giesst, das letzeres eine 1/4 bis 1/3 Zoll hohe Schicht über dem Syrup zu bilden hinreicht. Der Syrup wird dann nach Bedarf von unten abgezogen, so dass die Luft niemals dabei mit ihm in Berührung kommt. Es ist wichtig, das Oel vorher in die Flaschen zu giessen, damit es die innere Wandung derselben überdeckt und diese nicht von dem Syrup benetzt wird.

Hughes (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 320) endlich hat gefunden, dass dieser Syrup, wenn man ihn mit etwas mehr Zucker dicker wie gewöhnlich herstellt, den Hals seiner Aufbewahrungsgefässe (statt mit Korken oder Stöpseln zu verschliessen) mit dickem und durch Wasser angefeuchteten Pergamentpapier

überbindet und die Gefässe dann an einem warmen Orte aufbewahrt, farblos und unverändert bleibt, wie er es unter allen anderen bekannten Verhältnissen bekanntlich nicht thut.

Holloway (am angef. O. IX, 471 und X, 365) erklärt diese Regel von Hughes für unzweckmässig und überflüssig, weil der Syrup, wenn man ihn dicker bereite, wie vorschriftsmässig, bald Krystalle von Rohrzucker absetze, und bie Ueberbindung mit Pergamentpapier nur Mühe mache, ohne mehr zu nützen, wie ein Kork oder Stöpsel, weil der Syrup sich auch in halbgefüllten Gefässen gut halte, wenn man dieselben damit nur an einen sonnigen Ort stelle; wie solches auch schon allgemein bekannt ist.

Cyanetum ferroso-ferricum solubile. Nach der im Jahresberichte für 1866 S. 212 nach Brücke mitgetheilten Methode hat Almén (Upsala Läkareförenings Förhandl. III, 711) das *lösliche Berlinerblau* darzustellen versucht und alle, also auch die auf die Beschaffenheit des Products sich beziehenden Angaben darüber völlig richtig befunden. Inzwischen vermuthete Almén, dass die grosse Menge einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron dabei gar keinen Zweck erfülle und die Bereitung nur umständlicher und kostbarer mache. Er liess daher die Lösung von Glaubersalz weg, verfuhr aber im Uebrigen eben so, wie Brücke, und er bekam, wie er vermuthet hatte, ein schönes und völlig auflösliches Berlinerblau, nur war dasselbe etwas weniger röthlich und metallglänzend. Am zweckmässigsten verfährt man nach Almén, wenn man einerseits 2 Theile Kaliumeisencyanür in 30 Theilen Wasser und anderseits 1 Theil Eisenchlorid in ebenfalls 30 Theilen Wasser löst, und wenn man dann mit beiden Lösungen nach Brücke's Vorschrift operirt. Das viele Glaubersalz hat mithin für die Bildung des löslichen Berlinerblau's gar keine Bedeutung und Niemand wird es dabei noch ferner verschwenden.

Aus seiner Lösung in Wasser wird das lösliche Berlinerblau niedergeschlagen durch Alkohol, Salze, starke Säuren und, wie bei der Bereitung, durch das überschüssige Kaliumeisencyanür und das neu erzeugte Chlorkalium.

Das dadurch gefällte lösliche Berlinerblau kann bekanntlich nicht völlig ausgewaschen werden, weil es sich nach einer gewissen Entfernung jener Substanzen anfängt wieder aufzulösen, in Folge dessen es nach Brücke's Methode namentlich viel Glaubersalz enthalten muss. Will man es daher zu Injectionen möglichst und rein benutzbar haben, so fällt man die Lösung von 2 Theilen Blutlaugensalz in Wasser mit der von 1 Theil Eisenchlorid in vielem Wasser unter stetem Umrühren, und fügt nun eine gesättigte klare Lösung von Kochsalz bis zur völligen Ausfällung hinzu. Man lässt das erzeugte Berlinerblau sich nun absetzen, giesst die Mutterlauge ab, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, wäscht nach dem Abtropfen zuerst mit einer schwachen Lösung von Kochsalz und darauf mit reinem Wasser, presst gut aus und trocknet.

Reindel (Journ. für pract. Chemie CII, 255) hat gefunden, dass das lösliche Berlinerblau 8 Atome Hydratwasser enthält, also der Formel ($2Fe\,Cy + \overline{Fe}\,Cy^3 + KCy) + 8\dot{\overline{H}}$ entspricht, dass es bei $+110^\circ$ diese 8 Atome Wasser abgiebt, dabei einen Purpurglanz annimmt und in Wasser unlöslich wird, so dass also die Löslichkeit darin durch die 8 Atome chemisch gebundenenen Wassers bedingt wird. Man darf es also bei der Bereitung nur lufttrocken werden lassen.

Ferrum oxalicum oxydulatum. Für dieses als neues Arzneimittel eingeführte *oxalsaure Eisenoxydul* geben Schäffer und Moore (Americ. Journ. of Pharm. XVI, III) dieselbe Bereitungsweise an, wie ursprünglich Vogel (Jahresb. für 1854 S. 209), nach welcher man nämlich eine Lösung von Eisenvitriol mit freier Oxalsäure versetzen, das sich dann langsam krystallinisch ausscheidende Salz sammeln, abwaschen und trocknen lassen soll. Moore schreibt dazu eine Lösung von 70 Grammen Eisenvitriol in 1140 Grammen Wasser und eine Lösung von 31,5 Grammen Oxalsäure in 850 Grammen Wasser vor. Diese Vorschrift erklärte Vogel bald nachher (Jahresb. für 1855 S. 96) selbst nicht für vortheilhaft, weil die aus dem Vitriol frei werdende Schwefelsäure fast die Hälfte des oxalsauren Eisenoxyduls aufgelöst zurückhalte, und er empfahl daher in die abfiltrirte Flüssigkeit metallisches Eisen einzustellen, wodurch dann die andere Hälfte des oxalsauren Salzes nachgefällt und, wie leicht einzusehen, eine Lösung von eben so vielem und wieder anwendbarem Eisenvitriol, als ursprünglich angewendet wurde, erhalten werde. Ein solches Verfahren ist offenbar auch noch zweckmässiger und vortheilhafter, als die Fällung des Eisenvitriols mit oxalsaurem Ammoniak nach Reynolds, wie sie im vorigen Jahresberichte mitgetheilt wurde.

Das oxalsaure Eisenoxydul ist nach Moore ein schön canariengelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches nach Schäffer, wie auch schon Vogel nachwies, beim Glühen an der Luft das zum Schleifen und Poliren von Glas so wichtig gewordene

Polirroth liefert. Durch schärferes Glühen soll dasselbe noch härter und zum Schleifen geeigneter werden. Derselbe hat ferner gefunden, dass, wenn man der Vitriollösung eine gewisse Menge der Salze von Aluminium oder Chrom zufügt und erst dann die Oxalsäure zusetzt, ein oxalsaures Salz ausgefällt erhalten wird, welches beim Glühen an der Luft ein höchst feinpulveriges und als Schleifmittel dem Smirgel nahe oder gleichstehendes Product liefert.

Ferrum oxydatum fuscum. Als Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 8) aus einem Eisenoxydhydrat, welches er aus einer renomirten Fabrik bezogen hatte, schwefelsaures Eisenoxyd darstellen wollte und dasselbe zu diesem Endzweck mit concentrirter Schwefelsäure anrührte, verwandelte es sich damit unter starker Erhitzung in eine weisse Krystallmasse, welche mit Wasser

eine nickelgrüne Lösung hervorbrachte, aus der sich langsam eine reichliche Menge von Berlinerblau absetzte. Reinsch erklärt daher das bezogene Präparat für ein Cyan-haltiges Eisenoxyd und vermuthet, dass es mit einem Cyan-haltigen kohlensauren Kali ausgefällt worden seyn könne, wie solches zuweilen in Blutlaugensalz-Fabriken erhalten werde, oder mit cyanhaltigem kohlensauren Natron (Jahresb. für 1856 S. 96), — der Gehalt an Cyan kann auf vielerlei Weise hineingekommen seyn, aber ohne weitere genauere Prüfung des Präparats kann über die Hineinkunft des Cyans kein sicheres Urtheil gefällt werden.

Reinsch glaubt diese seine Erfahrung sehr der Beachtung empfehlen zu müssen, weil man zur Herstellung des Gegenmittels gegen Arsenik ein solches Eisenoxyd verwenden könnte und eine genaue gerichtliche Untersuchung dann Cyan herausstellen würde, welches über die Vergiftungsart grosse Zweifel im Gefolge hätte.

Eisenoxydsalze. Aus einem Referat, welches Poggiale über eine *Eisenoxydsalze* und *Eisenchlorid* betreffende Notiz von Jeannel in der Sitzung der Paris. Med. Acad. am 25. Febr. d. J. vorgelesen hat, theilt Buchner (dess. N. Repert. XVII, 251) die folgenden Resultate von Versuchen mit:

Die verschiedenen Erfahrungen, welche man über die Löslichkeit des Eisenoxydhydrats in Säuren und über die ungleiche Haltbarkeit der Eisenoxydsalze beim Aufbewahren gemacht hat, haben ihren Grund in einer Beimischung von basisch schwefelsauren Salzen von Eisenoxyd etc.

Ein von Schwefelsäure völlig freies Eisenoxydhydrat löst sich selbst kalt sehr leicht in verdünnten Säuren und gibt damit beständige Salze.

Das mit reiner Salzsäure und mit einem von Schwefelsäure freiem Eisenoxydhydrat bereitete

Eisenchlorid $FeCl^3$ kann noch 5 Aequivalente Eisenoxydhydrat aufnehmen und damit eine Verbindung $= FeCl^3 + 5\ddot{F}e\dot{H}^3$ erzeugen, welche sich leicht in Wasser löst, beständig ist, keine ätzende Wirkung zeigt, sondern höchstens die adstringirenden, coagulirenden und färbenden Eigenschaften der Eisenoxydsalze besitzt, und welche sich durch die geringste Menge von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen sofort zersetzt. Die Eigenschaft des Eisenchlorids, noch Eisenoxydhydrat aufzulösen, kann daher zur Darstellung eines tadellosen und nicht sauren Hämostaticums benutzt werden (unsere Erfahrungen darüber, d. h. die Möglichkeit, das Eisenchlorid mit 12 und noch mehr Atomen Eisenoxydhydrat zu verbinden, und die medicinische Anwendung einer solchen Verbindung, wie sie nachher beim „Ferrum oxydatum dialysatum" vorkommen wird, scheinen sowohl Jeannel als auch Poggiale noch nicht bekannt gewesen zu seyn).

Gelatiniren der Eisenoxydlösungen. Die Ursache dieser bekannten unangenehmen Eigenschaft verschiedener Eisenlösungen glaubt Hager (Centralhalle IX, 287) in einem geringen Gehalt an Mangan gefunden zu haben, denn als er einen gallertartig erstarr-

ten Liquor Ferri oxydati acetici, welcher bekanntlich zu einer solchen Zersetzung grosse Neigung besitzt, chemisch untersuchte, fand er darin nur eine geringe Menge von Mangan, dagegen keine Kieselerde, die man wohl als Usrache des Gelatinirens angesehen hat. Hager hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, als dass er das *Ferrum oxydatum dialysatum solutum* mit einer unwesentlichen Menge von kohlensaurem Manganoxydul durchschüttelte, wodurch es sofort erstarrte, und er fordert daher zu weiteren Beobachtungen darüber mit dem Bemerken auf, dass sich das Gelatiniren in anderen Eisenlösungen erst nach kürzerer oder längerer Zeit zeigen werde (bei dem dialysirten Eisenoxyd dürfte das kohlensaure Manganoxydul aber wohl dieselbe Wirkung haben, wie ätzende und kohlensaure Alkalien, dass es also das zum Wesen desselben gehörende Eisenchlorid in Eisenoxyd verwandelt.

Ferro-Natron pyrophosphoricum. Zur Bereitung dieses Doppelsalzes (vergl. Jahresb. für 1865 S. 118—123) theilt die „Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 296“ die folgende von practischen Apothekern erprobte Vorschrift mit:

Man löst 8 Unzen pyrophosphorsaures Natron (krystallisirtes und daher wasserhaltiges?) in 14 Unzen heissem destillirten Wasser auf, setzt diese Lösung allmälig und unter Umrühren zu einer Mischung von 11 Drachmen einer Eisenchloridlösung von 1,525 spec. Gewicht und 6 Unzen Wasser, gerade bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hat, und filtrirt wenn nöthig (die Flüssigkeit enthält nun jedenfalls $\overset{\cdots}{\mathrm{F}}\mathrm{e}^2\mathrm{p}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^3 + 3\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2\mathrm{p}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und daneben Chlornatrium). Die filtrirte Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volum höchst rectificirtem Weingeist versetzt, wodurch sich das Doppelsalz weiss und krystallinisch niederschlägt, während das Chlornatrium aufgelöst bleibt. Das Doppelsalz wird nun abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst, getrocknet und zum Gebrauch aufbewahrt, namentlich für die Bereitung des

Syrupus Ferro-Natri pyrophosphorici, zu welchem, wie noch hinzugefügt wird:

Ferro-Natri pyrophosphorici Drachm. 2½,
Aquae destillatae Unc. IX
Sacchari albi Unc. XXIV
Extracti aquoso-spirituosi Chinae rubrae corticis Scrup. 4
Spirit. Vini (0,910 pond. spec.) Unc. III.

l. a. verarbeitet werden sollen. Diese Vorschrift ist nahezu dieselbe, wie die nun von Grimault selbst für seinen „Sirop de Quinquina rouge ferrugineux“ veröffentlichte Bereitungsweise, welche am Schluss dieses Berichts unter Nr. 4 der „Geheimmittel“ mitgetheilt worden ist.

Ferrum oxydatum dialysatum. Die Entdeckung eines vermeintlich in Wasser *löslichen Eisenoxyds* gebührt, wie ich im Jahresberichte für 1867 S. 240 mittheilte, allerdings St. Gilles, aber die Herstellung desselben durch Dialyse (Jahresb. für 1862 S. 200)

nicht Wagner, wie derselbe bei Gelegenheit einiger Berichtigungen in den von Zeitschriften über Entstehung, Begründung und Einführung seines Präparats gemachten Mittheilungen nun selbst (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 4) einräumt und nachweist, sondern Graham, indem dieser Chemiker schon 1861 in seiner ersten ausgezeichneten Arbeit über die Dialyse (Annal. der Chem. u. Pharmac. 1862 CXXI S. 45) eine Lösung des Eisenoxychlorids der dialytischen Behandlung unterwarf, aber daraus selbst nach einer 19tägigen Behandlung nur eine blutrothe Flüssigkeit im Dialysator erzielte, welche auf etwa 30 Atome Eisenoxyd noch 1 Atom Salzsäure enthielt, und welche mit dem 20sten Tage anfing, gallertartig dick zu werden. In Folge dieser ihm bekannt gewordenen Thatsache suchte Wagner nun den so viel gebräuchlichen Liquor Ferri sesquichlorati dialytisch dahin zu verbessern, dass er seine wohlthätigen Wirkungen beibehalte, aber seine sauren und ätzenden Eigenschaften, wegen welcher die Aerzte so häufig Klage führen, möglichst verliere. Bei den ersten Versuchen bekam er ein ähnliches Product, wie Graham, welches zu verdünnt war, bald gallertartig wurde und Eisenoxyd absetzte. Im Verfolge derartiger Versuche gelang es ihm aber schliesslich doch, ein concentrirteres und beim Aufbewahren sich nicht veränderndes Präparat von braunrother Farbe herzustellen, welches 1,046 specif. Gewicht hatte und 5 Proc. Eisenoxyd (= 3,5 Proc. metallisches Eisen) enthielt. Ueber diese Entdeckung hat Wagner dann im October 1865 in einer Sitzung der Königl. Gesellschaft der Aerzte in Pest einen Vortrag gehalten und vor den Augen der Anwesenden auch die Bereitung des Präparats ausgeführt. Damit und mit dem, dem Präparat gegebenen, die Bereitungsweise desselben allein schon verrathenden Namen „Ferrum oxydatum dialysatum" sucht nun Wagner den ihm gemachten Vorwurf zu beseitigen, dass er daraus ein Geheimmittel gemacht hätte. Allerdings folgt daraus, dass das Präparat dialytisch bereitet wird, aber Wagner gibt nicht an, ob sein Präparat ganz frei von Chlor ist, auch ist mir eine specielle Bereitungsweise von ihm selbst noch nicht zu Gesicht gekommen, und so lange diese nicht zum Gemeingut gemacht worden ist, müssen wir das Präparat von ihm doch immer noch wenigstens als eine Specialität von Wagner betrachten, weil wir wohl dialysiren und dadurch verschiedene Producte erzielen können, mit denen es uns dann aber eben so gehen kann, wie Grossinger (Jahresb. für 1867 S. 243), indem Derselbe die Bereitungsweise eines Präparats ganz speciell beschreibt, welches frei von Chlor und überhaupt alle Eigenschaften und Verhältnisse besitzen soll, die Wagner von dem seinigen angibt, während der Letztere nun aber bestimmt erklärt, dass das Präparat von Grossinger mit dem seinigen nicht identisch sey, wogegen Wagner die von Grossinger (Jahresb. für 1867 S. 242) angegebene Bereitungsweise des von ihm im Januar 1867 den Aerzten in Pest empfohlenen Ferrum oxydatum hydricum in Aqua aus dem Ferrum oxydatum dialysatum für so richtig er-

klärt, dass er sie nicht zu wiederholen brauche. Eine Bemerkung dazu von Hager folgt weiter unten.

Wenn endlich Wagner behauptet, dass er *vielleicht* der Erste gewesen sey, welcher sich nach Graham's Angaben mit der Bereitung des Ferrum oxydatum dialysatum beschäftigt habe, und *jedenfalls* der Erstere, welcher dasselbe in den Arzneischatz einführte, so dürfte ihm darüber wohl Niemand sein Prioritätsrecht streitig machen können.

Grossinger (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 60) theilt ferner einige bei der Dialyse des Eisenoxychlorids gemachte Beobachtungen mit. Mit den bei seinen vorigen Versuchen angewandten Sternfiltrum hat er stets doch kein befriedigendes Resultat erhalten, weil es der Abgabe des Eisenchlorids an das äussere Wasser einen zu geringen Flächenraum (?) darbiete, was man nach den Angaben von Mohr (Jahresb. für 1867 S. 193) nicht hätte erwarten sollen. Eben so fand er auch die von Anderen angegebenen Vorrichtungen dazu nicht so zweckmässig, wie den schon von Graham für die Dialyse angegebenen Apparat, welchen er daher vor allen anderen den Anforderungen am meisten entsprechend fand.

Zum Gelingen der Dialyse findet er es ferner erforderlich, dass man das zum Auflösen in der Eisenchloridlösung bestimmte Eisenoxydhydrat frisch aus einer sehr verdünnten Eisenoxyd- oder chlorid-Lösung mit verdünntem Ammoniak gefällt und kalt völlig ausgewaschen hat (dass man also dazu richtig beschaffenes Ferrum oxydatum humidum verwendet), und zum Lösen desselben soll die Eisenchloridlösung nicht zu verdünnt angewandt werden.

Grossinger glaubt auch die Beobachtung gemacht zu haben, dass das Pergamentpapier, nachdem alles Eisenchlorid durchgegangen, Wasser einsauge, dasselbe dann dem Ferrum dialysatum zuführe und dieses dadurch sehr verdünnt werde, was man vermeiden müsse, weil es sich ohne Zersetzung (?) nicht wohl concentriren lasse, und zwar dadurch, dass man die Lösung erst dann bis zum bestimmten Eisengehalt verdünne, nachdem daraus alles Eisenchlorid abdialysirt worden sey.

Dagegen hat er gefunden, dass sich das Ferrum dialysatum mit einem Zusatz von Zucker bis zu jedem Concentrationsgrade unzersetzt verdunsten lasse, und wie er aus 40 Theilen Ferrum oxydatum dialysatum mit 60 Theilen Zucker einen 2 Procent Eisenoxyd enthaltenden Syrupus Ferri oxydati saccharati herzustellen empfiehlt, habe ich schon im vorigen Jahresberichte S. 224 mitgetheilt. Derselbe soll sich beim Aufbewahren nicht verändern.

Zu ungleich wichtigeren und interessanteren Aufklärungen über die Herstellung, Natur und Eigenschaften des dialysirten Eisenoxyds haben jedoch die gründlichen Versuche geführt, welche Hager bei seinen S. 181 nachgewiesenen Studien der Dialyse insbesondere darüber anstellte. Es hat sich nämlich dabei unzweifelhaft herausgestellt, dass das zum Arzneigebrauch in zweckmässiger Weise bereitete dialysirte Eisenoxyd eine eigenthümliche, der Formel

$FeCl^3 + 12\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ entsprechende Verbindung ist, welche aus der bei der Dialyse direct erhaltenen Lösung durch vorsichtiges Verdunsten auch in fester und von Wasser wieder löslichen Gestalt dargestellt werden kann, und deren direct erzielte Lösung noch mehr Ferrum oxydatum humidum aufzulösen im Stande ist zu einer Flüssigkeit, von der Hager jedoch noch weiter nichts angibt, als dass sie ebenfalls haltbar zu seyn scheine. Ueber die Natur des dialysirten Eisenoxyds werde ich am Schlusse dieses Referats speciell handeln.

Dass aber aus dieser Verbindung durch fortgesetzte Dialyse noch mehr Eisenchlorid abgeschieden und dadurch eine entsprechend an Eisenoxyd reichere Verbindung in der Flüssigkeit erzielt werden kann, folgt schon aus den vorhin erwähnten Angaben von Graham, zufolge welcher nämlich die Grenze der Abdialysirung des Eisenchlorids bei einer Verbindung $= FeCl^3 + 87\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ in der Art einzutreten scheint, dass sich gallertartiges Eisenoxydhydrat abscheidet, wenn man dann noch mehr Eisenchlorid abdialysirt, woraus dann wiederum bis auf Weiteres folgen würde, dass ein *reines* und durch seine Löslichkeit in Wasser eigenthümliches isomerisches Eisenoxyd, wie es die bisherigen Angaben darüber wohl vermuthen liessen, gar nicht existire. Bis zu welchem Grade solche an Eisenoxydhydrat reichere Verbindungen haltbar sind und sich daher zu Arzneipräparaten verwenden lassen, bleibt noch eine offene Frage, zu deren Beantwortung nur erst ein bestimmtes Beispiel in dem haltbaren Syrupus Ferri oxydati saccharati von Fleischer vorliegt, in welchem Wittstein (Jahresb. für 1867 S. 248) nach seinen Analysen die Verbindung $= FeCl^3 + 26\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ aufstellt, bis zu welcher somit wenigstens alle Verbindungsstufen von $FeCl^3 + 12\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ an halt- und verwendbar erscheinen. Nach diesem Resultat will es auch scheinen, dass Fleischer seinen Syrup entweder mit einem bis zu dem Gehalt von $FeCl^3 + 26\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ getriebenen Ferrum dialysatum, oder mit einer Lösung von Ferrum oxydatum humidum in dem Hager'schen $FeCl^3 + 12\bar{\bar{F}}e\dot{H}^3$ bis zu derselben Verbindungsstufe bereite. Alle diese Verhältnisse weisen zugleich auch eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den zuckerhaltigen Präparaten aus, je nachdem sie mit dialysirtem Eisenoxyd oder mit Ferrum oxydatum humidum (sey es direct, wie nach Hager — Jahresb. für 1867 S. 246 — oder indirect, wie nach Siebert — das. S. 250 — dargestellt werden. Hager gibt in seiner Arbeit nur kurz an, dass sie verschieden seyen, aber nicht wodurch. Es ist jedoch völlig klar, dass die mit dialysirtem Eisenoxyd bereiteten Präparate das schon für sich in Wasser lösliche sehr basische Oxychlorid, die mit Ferrum oxydatum humidum hergestellten dagegen vermuthlich das im Jahresberichte für 1867 S. 251 aufgeführte Zucker-Eisenoxyd $= \ddot{\bar{F}}e^2 + C^{12}H^{18}O^9$ enthalten, und können daher die öffentlich als Specialitäten feil gebotenen Eisenmittel dieser Art durch das leicht nachweisbare Vorkommen oder Fehlen des Chlors sicher mit ihrer Bereitungsweise identificirt werden,

vorausgesetzt, dass man in dem letzteren Falle das Chlor sorgfältig genug beseitigte oder von vorn herein ausschloss. Wahrscheinlich existiren aber wohl noch andere zur Unterscheidung anwendbare Differenzen. —

Wegen eines zweckmässigen Dialysators zu dem Ferrum dialysatum theilt Hager mehrere wichtige Erfahrungen mit: Thierische Blase bietet vor dem Pergamentpapier den Vortheil dar, dass man sie leicht ohne Löcher, welche Flüssigkeiten ungehindert durchlassen, herbeischaffen und mit Bindfaden um den Rand des zum Dialysator gewählten Gefässes dicht genug anschliessend befestigen kann, indem beides mit Pergamentpapier nur schwer zu erreichen ist. Wählt man daher doch ein solches Papier, so muss dasselbe jedenfalls vorher durch Halten gegen das Licht sorgfältig auf Löcher und der damit hergestellte Dialysator vor seiner Anwendung noch leer durch Eindrücken in Wasser auf undichte Stellen geprüft werden, eine Prüfung, die immer auch bei einem Dialysator mit Blase zum empfehlen ist. Einen undicht befundenen Dialysator kann man in vielen Fällen nach völligem Trocknen mit einer Lösung von Paraffin in Benzin, welches letztere man dann völlig abdunsten lässt, dicht machen.

Dagegen diffundirt Wasser stärker durch Blase wie durch Pergamentpapier, und daher dringt bei der Dialyse im gleichen Grade durch erstere relativ mehr Wasser zu der im Dialysator befindlichen Flüssigkeit, als wie durch das Pergamentpapier. Bei der Anwendung von Blase sieht man deshalb die Flüssigkeit im Dialysator an Volum allmälig zunehmen, wie solches von Grossinger, S. 231 auch beim Pergamentpapier beobachtet worden ist, und aus diesem Grunde muss man den Dialysator nur bis zu $^1/_4$ seines Raum-Inhalts mit der zu dialysirenden Flüssigkeit anfüllen.

Das durch die Blase oder das Pergamentpapier gehende Krystalloid wird von dem aussen befindlichen Wasser, dessen damit gefüllter Behälter Hager den *Exarysator* nennt, aufgenommen und sinkt dann als specifisch schwerere Flüssigkeit in demselben zu Boden (natürlich bei völliger Ruhe), und will man daher nicht gar zu oft das Wasser im Exarysator gegen neues Wasser wechseln, so wendet man zweckmässig einen recht hohen Exarysator mit einer hohen Wassersäule darin an, und stellt die ganze dialysirende Vorrichtung möglichst ruhig. Nur wenn man das durchgehende Krystalloid gewinnen will, verwendet man aus leicht begreiflichen Gründen eine möglichst niedrige Wasserschicht im Exarysator.

Den Dialysator mit dem zu dialysirenden Inhalt versenkt man in dem Wasser des Exarysators nur so weit, dass $^1/_3$ des Inhalts unter und $^2/_3$ desselben über das Niveau des Wassers im Exarysator stehen. Die Befestigung des Dialysators nach einer solchen Eintauchung bedarf wohl keiner weiteren Erörterung. Im Uebrigen erfolgt die Dialysation um so rascher, je niedriger die Flüssigkeit in dem Dialysator, je umfangreicher demnach die Fläche des Septums (Blase, Pergamentpapier etc.) im Verhältniss zu der dialysirenden Flüssigkeit ist.

Von den an beiden Enden offenen Gefässen, welche durch Ueberspannen ihres einen Endes mit Blase oder Pergamentpapier einen Dialysator vorstellen, führt Hager eine ganze Reihe auf: 1) Zwei runde Rahmen von dicker Gutta Percha, einen zweckmässig hohen und einen niedrigen, von denen der letztere (ähnlich wie bei den hölzernen Rahmen zu einem Siebe) über den ersteren so geschoben werden kann, dass er das über dem hohen ausgespannte Septum ringsum dicht anschliesst und ohne Bindfaden etc. festhält. Man kann sie bereits von beliebiger Grösse kaufen, aber sie gestatten weder warme Dialysation noch den Gebrauch von Blase als Septum, zu welchem man daher Pergamentpapier wählen und die nach Aufschieben des niederen Rahmens überstehenden Enden desselben dicht darüber abschneiden muss; 2) Sternfilter (Jahresb. für 1867 S. 193); 3) umgekehrt gestellte Glastrichter, die eine kurze Röhre haben, und deren nun unterer weiterer Rand zum Ueberbinden mit Blase etc. nach aussen zweckmässig umgebogen ist; 4) weite und bauchige Lampengläser mit umgelegten Rande an ihrer unteren weitesten Oeffnung; 5) flache irdene oder porcellanene Durchschläge, welche im Innern so mit Blase oder Pergamentpapier ausgelegt werden, dass das obere Ende rings um den Rand des Durchschlags angebunden werden kann. (Man kann auch mit eingezogenen Mündungen versehene sogenannte Zuckerhafen sehr gut gebrauchen, wenn man unten den Boden ringsum davon abzusprengen versteht). Unter diesen verschiedenen Gegenständen kann man beliebig wählen und sie nach den vorhergehenden Erörterungen zu anwendbaren Dialysatoren gehörig einrichten.

Will man nun das dialysirte Eisenoxyd damit herstellen, so hat man zunächst eine Lösung von reinem und richtigem $FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3$ zu bereiten, nach Hager am besten dadurch, dass man von allemal 21 Theilen einer concentrirten Lösung von reinem Eisenchlorid $= FeCl^3$ genau 10 Theile abwägt und daraus in bekannter Weise nach starkem Verdünnen mit Ammoniakliquor ein richtig beschaffenes Ferrum oxydatum humidum (Jahresb. für 1849 S. 111 und 113) frisch und sorgfältig darstellt, dasselbe in die 11 Theile der Eisenchloridlösung bringt und sich darin unter öfterem Umrühren kalt auflösen lässt, was im Laufe eines Tages so völlig stattfindet, dass ein Filtriren nicht erforderlich wird, wenn man Staub etc. gehörig davon abgehalten hatte. Eigentlich sollte das Ferrum oxydatum humidum dazu aus eben so viel Eisenchloridlösung hergestellt werden, als worin man es sich auflösen lässt, um genau $FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3$ hervorzubringen, aber das $^1/_{10}$ weniger soll einen gewöhnlichen Gehalt von Eisenoxychlorid in der Eisenchloridlösung äquilibriren (wenn solches auch nicht völlig gerade auf stattfände, so würde daraus für den vorliegenden Fall kein Nachtheil erwachsen, aber selbstverständlich ist es, dass die Eisenchloridlösung durchaus rein und namentlich frei von Eisenchlorür seyn muss). Die so erzielte Lösung von $FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3$ giesst man nun

in den Dialysator, um sie darin unter den im Vorhergehenden besprochenen Verhältnissen und Regeln der Dialyse zu übergeben, und soll dieselbe bei diesem Präparate glücklich von Statten gehen, so ist es durchaus erforderlich, dass man sowohl das Ferrum oxydatum humidum als auch die Lösung desselben in dem Eisenchlorid möglichst kalt bereitet, und dass man auch die Dialyse nicht bloss an einem ruhigen, sondern auch kaltem Ort vor sich gehen lässt. Höchstens darf die Temperatur dabei +17°,5 und besser noch darunter seyn, weil sich sonst das $\ddot{Fe}\dot{H}^3$ in der Eisenchloridlösung zu $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ reducirt und als solches ausscheidet, was so leicht stattfindet, dass eine Lösung von dem $FeCl^3 + \ddot{Fe}\dot{H}^3$, welche Hager in einen mit warmem Wasser ausgespülten und noch nicht wieder erkalteten Dialysator gegossen hatte, schon am folgenden Tage rothbraun und trübe geworden war. Erst nach Verlauf einer Woche ist die Dialysation so weit vorgeschritten, dass man den Apparat an einen +25 bis +30° warmen Ort bringen kann, um die Vollendung derselben, wenn man will, etwas zu beschleunigen.

Waren nun alle Bedingungen richtig erfüllt und hatte man das Wasser, welches gutes Brunnenwasser sein kann, in dem Exarysator je nach der Höhe seiner Säule häufig genug gegen neues gewechselt, so ist der Dialysationsprocess gewöhnlich in Zeit von 10 Tagen vollendet. Diese Vollendung kann nicht dadurch erkannt werden, dass man zuletzt destillirtes Wasser in den Exarysator bringt und am folgenden Tage mit salpetersaurem Silberoxyd prüft, ob es noch einen Gehalt an Eisenchlorid bekommen hat, weil diese Mittheilung noch mehrere Wochen lang fortdauert dadurch, dass das schon richtige Präparat $= FeCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$ im Dialysator unter Abgabe von FCl^3 in immer Eisenoxyd-reichere Producte übergeht, und dadurch immer weiter unbrauchbarer und zuletzt gallertartig dick wird, sondern man erforscht die Vollendung der Dialysation an dem Präparat in dem Dialysator selbst, indem man etwas davon mit seiner halben Gewichtsmenge Wasser verdünnt und salpetersaures Silberoxyd zufügt: so lange sich das $FeCl^3 + \ddot{Fe}\dot{H}^3$ noch nicht völlig in $FeCl^3 + 12\ddot{F}\dot{H}^3$ verwandelt hat, erfolgt eine Fällung von Chlorsilber, dagegen nach vollendeter Bildung des letzteren nicht mehr. Vom 10. Tage an prüft daher man in dieser Art alle 2 Tage und unterbricht die Dialysation, sobald die Reaction mit Silbersalz nicht mehr eintritt, um dann den Inhalt des Dialysators zu sammeln und weiter zu bearbeiten, wie gleich nachher folgt.

Bei dieser Dialyse kann man auch Weingeist im Exarysator anwenden, weil er das Eisenchlorid eben so gut wie Wasser aufnimmt und den Vortheil haben würde, dass er nur unbedeutend durch das Septum zu dem Ferrum oxydatum dialysatum dringt, aber wegen seiner Flüchtigkeit und seines Preises dürfte er doch wohl keine Verwendung dazu erfahren. Möglich wäre es jedoch wohl, dass Fleischer, wenn er überhaupt seinen Syrup mit dialysirtem Eisenoxyd bereitet, den Alkohol zur Herstellung des letz-

teren in dieser Art, wenn auch nur bei dem letzten Wechsel der Flüssigkeit im Exarysator anwendet und dass davon der bekannte Gehalt an Alkohol in seinem Syrup berrührt. (Ueber die Diffusion von Alkohol durch Blase s. m. Jahresb. für 1862 S. 180.)

Unpractisch würde es jedenfalls seyn, wenn man die zu dialysirende Lösung von $FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3$ auf die Weise herstellen wollte, dass man eine Lösung von Eisenchlorid mit gerade so viel Ammoniakliquor versetzt, wie zur Verwandlung in jenes Oxychlorid erforderlich ist, und dann die Flüssigkeit direct in den Dialysator einbrächte, weil der in der Flüssigkeit erzeugte Salmiak zwar zugleich mit dem Eisenchlorid in das Wasser des Exarysators übergeht, aber dazu wenigstens doppelt so viele Zeit gebraucht.

Die nach obigem Verfahren erhaltene und mit salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr reagirende Lösung von dem Ferrum oxydatum dialysatum wird nun durch Verdunsten bis zu einem bestimmten Gehalt concentrirt. Diese Verdunstung kann in einer Porcellanschale unter zweckmässiger Erwärmung bis höchstens zu +70° in der Weise geschehen, dass man etwa die Hälfte der Lösung zuzückbehält, um sie allmälig in dem Maasse der Verdunstung nachzugiessen, und dass man fortwährend darin rührt, damit sich niemals am Rande herum etwas davon festsetzen kann, was sich verändert hat und nicht wieder löslich ist. In einer etwas höheren Temperatur gelingt die Verdunstung wohl einmal, aber nicht immer sicher. Die Verdunstung bei +70° kann nur bis zu einer gewissen Concentration fortgesetzt werden, über welche hinaus die Lösung sich auf einmal zersetzt und durch Abscheidung von Eisenoxyd zu einem braunen Magma gelatinirt, und bei welcher sie einen Gehalt von etwa 8 Procent Eisenoxyd ausweist (inclusive des Eisenoxyds, was bei der Bestimmung aus dem darin vorhandenen Eisenchlorid resultirt). Will man die Lösung weiter concentriren, so muss dieses ohne Wärme geschehen, z. B. unter einer Glasglocke über Chlorcalcium oder Schwefelsäure (vergl. weiter unten „Ferrum oxydatum dialysatum siccum"). Um in dieser Weise die Verdunstung gerade bis zu einem gewünschten Eisengehalt zu treiben, und um zur Bestimmung desselben zahlreiche analytische Prüfungen zu vermeiden, hat Hager eine Tabelle ermittelt, aus der man nach dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit bei 17° sogleich den Eisengehalt erfährt, d. h. in Gestalt von Eisenoxyd, wie solches schon darin enthalten ist und dem damit verbundenen Eisenchlorid entspricht:

Sp. Gew.	$\ddot{F}e$-Proc.	Sp. Gew.	$\ddot{F}e$-Proc.	Sp. Gew.	$\ddot{F}e$-Proc.
1,102	10,0	1,063	6,5	1,031	3,5
1,096	9,5	1,057	6,0	1,027	3,0
1,091	9,0	1,052	5,5	1,022	2,5
1,085	8,5	1,046	5,0	1,018	2,0
1,079	8,0	1,041	4,5	1,014	1,5
1,074	7,5	1,036	4,0	1,009	1,0
1,086	7,0				

Am einfachsten ist es dabei, dass man die gesammte dialysirte Eisenoxydlösung genau wägt, nun ihr spec. Gewicht bei +17° prüft, und aus beiden Resultaten einfach die Gewichtsmenge berechnet, bis zu welcher man sie für einen gewünschten Eisengehalt zu verdunsten hat, um nicht viele Male das spec. Gewicht prüfen zu müssen. (Will man ferner wissen, wie viel von der, in der dialysirten Eisenoxydlösung enthaltenden Verbindung dem bestimmten Eisenoxyd entspricht, so sind $13\ddot{Fe} = FeCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$, mithin z. B. 10 = 13,9.)

Für den Arzneigebrauch empfiehlt Hager, gleichwie Wagner etc., eine dialysirte Eisenoxydlösung festzustellen, welche bei der Prüfung 5 Procent Eisenoxyd (= 3,5 Procent metallisches Eisen liefert, von dem Ferrum oxydatum dialysatum $= FeCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$ somit 6,95 Procent enthält. Eine solche Lösung können wir speciell

Ferrum oxydatum dialysatum solutum nennen und besitzt sie nach Hager folgende Eigenschaften:

Sie ist dunkelbraun gefärbt, völlig klar (neutral?), schmeckt kaum bemerkbar styptisch, hat 1,046 spec. Gewicht, verändert sich nicht beim Aufbewahren, selbst nicht an sonnigen Stellen, kann ohne Zersetzung beliebig mit Wasser und Alkohol verdünnt und bei mässiger Wärme mit Zucker zu einem Syrup verarbeitet werden. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt darin keine Fällung und nur in concentrirter Lösung entsteht dadurch wohl eine Trübung, die aber mit Chlorsilber keine Aehnlichkeit hat und bald wieder verschwindet. Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden daraus braunes Eisenoxydhydrat ab und ein vorheriger Zusatz von Zucker verhindert diese Fällung. Mit Essigsäure und einer Lösung von arseniger Säure lässt sie sich zu einer klaren braunen Flüssigkeit vermischen, während andere concentrirte wie verdünnte Säuren, als Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Weinsäure, Citronensäure etc. bald gelbe bald rothbraune Niederschläge hervorbringen, die aber nur das $FeCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$ unverändert zu betreffen scheinen, weil sie sich, ähnlich wie das lösliche Berlinerblau, nach dem Abfiltriren der sauren Lauge und deren völligem Auswaschen, in reinem Wasser wieder auflösen; bei Anwendung von Salpetersäure und Arseniksäure fliesst die Lauge selbst ganz eisenfrei ab, und nur beim längeren Stehen werden die Niederschläge von den in der Lauge vorhandenen freien Säuren langsam, beim Erhitzen rascher wieder aufgelöst, wahrscheinlich in Folge einer Verwandlung in gewöhnliches Eisenoxyd, denn wenn man den Gehalt an Eisenchlorid oder vielmehr an Chlor darin nachweisen will, so braucht man den Liquor nur mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und den ocherfarbigen Niederschlag mit der Flüssigkeit zu erhitzen oder länger stehen zu lassen, bis er sich darin wieder aufgelöst hat; nun gibt salpetersaures Silberoxyd darin den Gehalt an Chlor in gewöhnlicher Art sicher zu erkennen. Kaliumeisencyanür und Gerbsäure erzeugen

darin nicht die gewöhnlichen Eisen-Reactionen; die Gerbsäure gibt damit eine dunkle unbeständige Mischung, welche als Tinte braune Schriftzüge hinterlässt. Schwefelammonium scheidet dagegen Schwefeleisen daraus ab.

Wie schon oben angeführt, kann das dialysirte Eisenoxyd auch in fester Form dargestellt werden, worin es gerade der Formel $\overline{Fe}\overline{Cl}^3 + 12\dddot{\overline{Fe}}\dot{\overline{H}}^3$ entspricht und worin wir es

Ferrum oxydatum dialysatum siccum nennen wollen. Das dazu nöthige Wegdunsten des Wassers aus dem direct erhaltenen Liquor kann in Temperaturen bis zu +70°, sicher wohl bis zu einem Liquor von 7 bis 8 Proc. Eisenoxyd-Gehalt (zufällig und unsicher auch einmal noch etwas weiter), geschehen, das weitere Verdunsten aber muss jedenfalls in Temperaturen bis zu höchstens +17°,5 ausgeführt werden. Am einfachsten hierzu ist es, dass man von dem in der Wärme bis zu 8 Proc. Eisenoxyd-Gehalt gebrachten Liquor dicke Tropfen neben und zur Verhinderung des Zusammenfliessens weit genug von einander auf Glastafeln fallen und darauf freiwillig eintrocknen lässt; der feste Rückstand bildet dann in der Mitte dünnere und leichter vom Glase abspringende Plättchen als am Rande und, um dieselben dicker zu erzielen, kann man auf der Oberfläche derselben wiederholt neue Tropfen freiwillig verdunsten lassen.

Auf diese Weise erhält man das dialysirte Eisenoxyd in festen, durchsichtigen, etwas rissigen, amorphen und glänzenden Massen, die eine schwarzbraune Farbe haben, sich leicht wieder in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche alle die Eigenschaften wieder besitzt, wie der ursprüngliche Liquor. Setzt man aber die mit dem Plättchen besetzten Glastafeln auch nur einer lauen Wärme aus, so verlieren sie noch mehr Wasser, während sie ein noch schöneres Ansehen bekommen, aber dann sind sie auch in demselben Maasse weniger löslich, als sie Wasser abgegeben haben, und schliesslich gar nicht mehr löslich, und unlöslich sind sie schon, wenn sie sich nach einer Analyse von Hager in $\overline{Fe}\overline{Cl}^3 + 4\dddot{\overline{Fe}}\dot{\overline{H}}^3 + 8\dddot{\overline{Fe}}\dot{\overline{H}}^2$ verwandelt haben, woraus man klar einsieht, dass sich schon $\dddot{\overline{Fe}}\dot{\overline{H}}^2$ nicht mehr mit dem $\overline{Fe}\overline{Cl}^3$ verbunden erhalten kann, und wie es scheint verwandelt sich dabei das Eisenoxyd auch in seine gewöhnliche Modification.

Natur des dialysirten Eisenoxyds. Nach den vorstehenden Verhältnissen kann natürlich davon gar nicht mehr die Rede seyn, dass dasselbe eine reine eigenthümliche in Wasser lösliche Modification von Eisenoxyd betreffe, indem eine solche Ansicht schon durch den zu seiner Existenz durchaus erforderlichen Gehalt an Chlor oder vielmehr Eisenchlorid widerlegt erscheint, dagegen aber wohl davon, ob man nicht darin das Eisen oder vielleicht erst die beiden Verbindungsglieder desselben mit Chlor und mit Sauerstoff als durch die Dialyse in einen eigenthümlichen Zustand versetzt zu betrachten habe, und darüber dürfte man mit Hager wohl keinen Augenblick in Zweifel bleiben. Derselbe erklärt ferner,

dass man das dialysirte Eisenoxyd auch nicht als ein gewöhnliches Oxychlorid von Eisen betrachten könne, namentlich nicht als ein krystallisirtes Eisenchlorid $= FeCl^3 + 12\dot{H}$, worin die $12\dot{H}$ durch $12\ddot{F}e\dot{H}^3$ substituirt worden seyen, weil man aus gewöhnlichem Eisenchlorid und Eisenoxydhydrat direct keine so basische und in Wasser lösliche Verbindung herzustellen im Stande sey, und weil auch die Reactionen, namentlich die directe Unfällbarkeit des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd, die unzersetzte Ausscheidbarkeit aus der Lösung durch Säuren etc., eine solche Ansicht durchaus nicht zuliessen. Das Alles ist sehr richtig, aber darum dürfte es bis auf Weiteres sehr schwer seyn, dem eigenthümlichen Zustande des Eisens oder vielmehr des Eisenchlorids und Eisenoxyds in dem dialysirten Eisenoxyd einen wissenschaftlichen Ausdruck zu geben, und überlassen wir daher dessen Ermittelung wohl am besten der Zukunft, und knüpfen daran schliesslich nur noch die beiden Fragen: Haben das lösliche Eisenoxyd und die lösliche Thonerde (Jahresb. für 1867 S. 220) eine analoge Bedeutung, demnach also auch einen nothwendigen Gehalt an Essigsäure oder essigsaurem Eisenoxyd anstatt $FeCl^3$? Besitzt das Eisenoxyd in Ferrum saccharatum denselben Zustand oder hat dieses Präparat nur die in demselben Jahresberichte S. 251 darüber vermuthungsweise ausgesprochene Beschaffenheit?

In einem Nachtrage hierzu (Pharmac. Centralhalle IX, 180) bemerkt Hager, dass das Ferrum oxydatum dialysatum solutum und siccum ohnstreitig sehr werthvolle Eisenpräparate seyen, namentlich wo der Arzt das Eisen in der mildesten Form anwenden wolle, dass ferner der Syrupus Ferri oxydati saccharati ein noch milderes Stypticum sey, dass man aber das dialysirte Eisen nicht eher als Gegenmittel gegen Arsenik anwenden dürfe, bis gründliche und vielseitige Versuche eine Anwendungsfähigkeit auch zu diesem Endzweck ausser Frage gesetzt hätten, zumal, wie oben schon angegeben, arsenige Säure damit nur eine klare Mischung bilde, und Arseniksäure zwar eine Fällung bewirke, die aber kaum Arseniksäure enthalte, indem diese dabei fast vollständig in der Lösung bleibe. Die von Wagner und Grossinger verlangte Verwandlung des dialysirten Eisenoxyds durch Ammoniak in gewöhnliches Eisenoxydhydrat ist also doch bis auf Weiteres erforderlich, wenn man davon Anwendung als Gegengift machen wollte (vergl. Jahresb. für 1867 S. 242 und 244). Dagegen hält es Hager für möglich, dass eine Mischung von dem dialysirten Eisenliquor mit Magnesiahydrat sich als Arsenik-Antidot bewähren könnte, was danach ebenfalls geprüft zu werden verdient.

Im Verfolge seiner Studien über das dialysirte Eisenoxyd hat Hager (Centralhalle IX, 217) noch 2 eben so interessante als beachtenswerthe Erfahrungen gemacht, nämlich 1) dass dasselbe nicht erst aufhört, seinen Gehalt an Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd zu erkennen zu geben, nachdem die Wegnahme des $FeCl^3$ bis zu $FeCl^3 + 12\ddot{F}e\dot{H}^3$ gekommen, sondern auch schon, wenn aus 9($FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3$)

erst $8FeCl^3$ abdialysirt worden sind und der Liquor demnach $FeCl^3 + 8\ddot{Fe}\dot{H}^3$ aufgelöst enthält, und 2) dass man das officinelle $FCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$, ja selbst $FeCl^3 + 13\ddot{Fe}\dot{H}^3$ auch ohne Dialyse völlig gleich beschaffen hervorbringen kann, was er in seinen oben mitgetheilten Erfahrungen für nicht möglich erklärte. Das in anderer Weise hervorgebrachte Präparat nennt er

Ferrum oxydatum chloridulatum und *Ferrum peroxydatum chloridatum*, und die Bereitung dieses Eisensuperoxychlorids geschieht durch Maceration auf folgende Weise:

Man verdünnt 85 Gewichtstheile einer reinen Eisenchloridlösung, welche 1,480 specif. Gewicht besitzt und 45 Procent Eisenchlorid enthält, mit etwa 800 Theilen Wasser, und bereitet daraus mit einer Mischung von 50 Gewichtstheilen Ammoniakliquor von 0,96 und 500 Theilen Wasser in bekannter Weise sehr sorgfältig Ferrum oxydatum humidum, übergiesst dasselbe nach richtigem Auswaschen noch nass und nicht gepresst mit einer Mischung von 10 Gewichtstheilen Eisenchloridlösung von derselben Stärke wie oben angeführt und 40 Gewichtstheilen Wasser, und stellt 4 bis 6 Tage lang unter täglich 3 bis 5 Mal wiederholtem Umrühren ruhig. Nach dieser Zeit hat sich das Ferrum oxydatum humidum ganz aufgelöst, aber eine kleine Menge von $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ daraus erzeugt und als gelbbräunlicher Absatz abgeschieden, den man abfiltrirt. Nun wird die klare Lösung oder dieses Filtrat in gleicher Weise entweder noch 2 Mal nach einander mit dem Ferrum oxydatum humidum, welches für das erste Mal aus 20 und für das zweite und letzte Mal aus 10 Theilen Eisenchloridlösung von der oben angeführten Stärke sorgfältig bereitet worden ist, oder, wenn dann in der Lösung noch kein $FeCl^3 + 12\ddot{Fe}\dot{H}^3$ erreicht worden seyn sollte, noch einmal mit neuem Ferrum oxydatum humidum eben so behandelt und filtrirt. Die Justirung zu einem Gehalt von 5 Proc. Eisenoxyd geschieht dann durch Verdünnen mit Wasser oder umgekehrt durch Concentriren bei höchstens $+60^\circ$ in derselben Art, welche oben schon speciell und mit einer Tabelle begleitet angegeben worden ist.

Nothwendig ist es, bei allen Operationen eine Temperatur über $+20^\circ$ sorgfältig zu vermeiden.

Der so dargestellte Liquor ist nach Hager in allen seinen Verhältnissen und Reactionen mit dem durch Dialyse gewonnenen vollkommen übereinstimmend, folglich auch eben so gut zur Bereitung von Ferrum oxydatum dialysatum siccum geeignet, und hat daher diese von Hager neu ermittelte Bereitungsweise offenbar bedeutende practische Vorzüge vor der eben so umständlichen als zeitraubenden durch Dialyse.

Nach Hager besitzt auch das so hergestellte Eisensuperoxychlorid mit dem nach ihm selbst und nach Siebert dargestellten Ferrum oxydatum saccharatum keine Aehnlichkeit, und darf das-

selbe ebenfalls nicht ohne gründliche Prüfungen als Gegenmittel gegen Arsenik angewendet werden.

Hager will auf dieselbe Weise auch mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd parallel laufende Präparate erzielt haben, worüber er wahrscheinlich speciellere Mittheilungen machen dürfte. — Demnach will es scheinen, wie wenn auch in dem Liquor Ferri acetici und noch anderen dunkel gefärbten sogenannten basischen Eisenoxydsalzen das Eisen in demselben eigenthümlichen Zustande vorkomme.

Ferrum oxydatum saccharatum. Zur Bestimmung des Gehalts an Eisen in dem *Eisensaccharat* ist von Kubel (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 241) ein genaues Verfahren angegeben worden, wobei derselbe unter dem Namen „Eisensaccharat“ wohl das nach Siebert's Methode (Jahresb. für 1867 S. 252) dargestellte Ferrum oxydatum saccharatum versteht, wiewohl die Bestimmung in gleicher Art auch bei dem daselbst S. 250 angeführten „Zucker-Eisenoxyd“ und selbst bei dem S. 252 erwähnten „Syrupus Ferri oxydati saccharati“, wenn man von demselben eine abgewogene Portion zur Trockne verdunstet, angewandt werden kann:

Man durchfeuchtet davon etwa 2 Grammen in einem 25 C.C. fassenden Platintiegel oder Schälchen oder auch in einem gleich grossen Porcellantiegel mit 25 bis 30 Tropfen reiner und concentrirter Schwefelsäure, erhitzt, wenn die von selbst dabei erfolgende Reaction vorüber ist, allmälig bis zum Glühen und fährt damit fort, bis man ein kohlefreies Eisenoxyd vor sich hat, um dieses zu wägen und auf das Präparat zu berechnen ($10\ddot{F} = 7Fe$).

Wiewohl diese einfache Ermittelung genügen dürfte, so hält Kubel es doch für sicherer, den Eisengehalt in dem Glührückstande noch genauer zu bestimmen, entweder gewichtsanalytisch durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Waschen, Trocknen, Glühen und Wägen, oder am besten nach Mohr's Titrirverfahren in folgender Weise:

Man bringt den Glührückstand unter Nachspülen mit etwas Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht in ein 150 C.C. fassendes Kochfläschchen, fügt noch so viel Salzsäure zu, dass das Fläschchen etwa zu 1/5 gefüllt ist, verschliesst dasselbe mit einem Kork, in welchen eine knieförmig gebogene Glasröhre eingesteckt ist, deren oberer Schenkel, an welchem der Kork steckt, etwa 8, der andere absteigende dagegen 16 bis 20 Centimeter lang und so gebogen ist, dass er, wenn man das Fläschchen etwas schräg hält, senkrecht hinabragt. Während man dann diesen absteigenden Schenkel etwas in Wasser tauchen lässt, wird das Fläschchen angemessen erhitzt, bis sich der Glührückstand völlig in der zugefügten Salzsäure aufgelöst hat. War derselbe nicht genügend geglüht, so bleiben dabei leichte Flocken von Kohle zurück. Zu der dann bis zum Kochen erhitzten Lösung lässt man nun aus einer fein ausgezogenen Spitze reine, namentlich eisenfreie und zuletzt sehr verdünnte Zinnchlo-

rürlösung tropfenweise so lange fliessen, bis die heisse Flüssigkeit gerade entfärbt ist (das Eisenchlorid sich also völlig zu Eisenchlorür reducirt hat), während vor dem letzten Tropfen die Flüssigkeit noch gelblich erscheint. Dieser Punkt der Entfärbung ist ohne Weiteres so leicht zu beobachten und zu erreichen, dass Kubel eine Prüfung mit Rhodankalium, so wie die Wegnahme eines etwa hinzugefügten Ueberschusses an Zinnchlorür durch Jodkalium nicht allein für überflüssig, sondern selbst für nachtheilig erklärt. Die ohne Ueberschuss an Zinnchlorür richtig erzielte Flüssigkeit, welche nun Eisenchlorür enthält, wird in ein Becherglas gegossen und mit Wasser in dasselbe nachgespült, hierauf von einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von saurem chromsauren Kali (4,919 Grammen Kalibichromat in Wasser zu 1 Liter gelöst) so lange hinzugefügt, bis alles Eisenchlorür wieder in Eisenchlorid umgewandelt ist, was man erkennt, wenn ein Tröpfchen der Flüssigkeit zu einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanid, der sich auf einem Porcellanteller befindet, gebracht wird. So lange noch Eisenchlorür vorhanden, färbt sich der Tropfen blau bis grünlich, nach vollständiger Umwandlung in Chlorid bleibt er gelb. Da der Gehalt an Eisen annähernd bekannt ist und der Rückstand wohl selten weniger als 60 Procent Eisenoxyd enthält, so setzt man anfangs auf je 0,100 Gramm Rückstand 9 bis 10 C.C. Kalibichromatlösung zu. Ist die Menge des Eisenchlorürs dann noch beträchtlich, wird also ein Tropfen der Kaliumeisencyanidlösung durch einen Tropfen der Eisenlösung noch blau gefärbt, so setzt man vor jeder weiteren Prüfung noch 1 bis 2 C.C. Kalibichromatlösung hinzu; ist die entstehende Färbung blaugrün, so prüft man nach jedesmaligem Zusatz einiger Zehntel und, ist die Färbung gelbgrün, nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen. Sollte eine Analyse überstürzt, d. h. zu viel von der Kalibichromatlösung zugesetzt worden seyn, was bei Tüpfel-Analysen leicht vorkommen kann, so setzt man von einer Lösung von Eisenvitriol (etwa 1 Gramm mit Salzsäure und Wasser zu 100 C.C. gelöst) 10 C.C. zu der überstürzten Analyse und prüft, ob jetzt wieder Oxydul in der Flüssigkeit ist. Ist dieses der Fall, so titrirt man mit der Kalibichromatlösung bis zu Ende, sonst setzt man noch 10 C.C. der Eisenvitriollösung, oder so oft 10 C.C. derselben hinzu, bis Oxydul vorhanden, und titrirt dann zu Ende. Durch einen besonderen Versuch ermittelt man, wie viel Kalibichromatlösung zur Oxydation von 10 C.C. der Eisenvitriollösung nöthig ist, welche Menge event. mit 2 etc. multiplicirt, von der verbrauchten Kalibichromatlösung abgezogen wird. Der Rest in C.C. gibt mit 8 multiplicirt die Menge des im Rückstande enthaltenen Eisenoxyds, mit 56 multiplicirt die Menge des Eisens in Milligrammen, woraus sich dann der Procentgehalt des Eisensaccharats an dem einen oder anderen leicht berechnet.

Auf diese Weise gaben 2 Grammen eines mangelhaft zubereiteten Eisensaccharats bei 3 Versuchen 0,273 0,273 und 0,272 Grammen Rückstand. Zum Titriren wurden gebraucht 25,3 bis 25,5 C.C. der $^1/_{10}$ Normallösung von Kalibichromat, entsprechend

0,2024 und 0,204 Grammen Eisenoxyd oder 0,1417 und 0,1428 Grammen Eisen, mithin 10,12 und 10,2 Proc. Eisenoxyd oder 7,08 und 7,14 Proc. Eisen in dem Saccharat.

Ein sorgfältiger bereitetes Präparat lieferte von 1,977 Grammen 0,336 Grammen Rückstand. Nach der Reduction der Lösung waren 40,6 C.C. Kalibichromatlösung nöthig, entsprechend 0,2274 Grammen Eisen = 11,5 Procent.

(In einem selbst dargestellten Ferrum oxydatum saccharatum fand Siebert etwa 10 Proc. metallisches Eisen = 14,276% FeO^3.)

Syrupus Ferri oxydati saccharati. Ein Practiker N... (N. Jahrbuch für Pharmac. XXX, 32) hat gefunden, dass dieser Syrup sich nur dann auf die Dauer conservirt, wenn er die Hälfte seines Gewichts Rohrzucker enthält, während er mit nur 40 Procent von demselben schon nach 8 Tagen trübe wird. Er empfiehlt daher, das Ferrum oxydatum saccharatum nach Siebert's Vorschrift (Jahresb. für 1867 S. 252) darzustellen, darin den Gehalt an Eisen zu bestimmen und dann daraus mit Wasser, Zucker und Alkohol den Syrup so herzustellen, dass derselbe 50 Proc. Zucker, 1 Proc. Eisen und 5 Proc. Alkohol besitzt. Ein solcher Syrup war selbst nach 6 Wochen noch völlig klar; aber hat man einmal das völlig haltbare Siebert'sche trockne Saccharat in grösserer Menge hergestellt und auf den Gehalt an Eisen geprüft, so kann man daraus jeder Zeit leicht kleinere Mengen herstellen und braucht demnach nicht grosse Massen davon auf lange Zeit zu verwahren.

Wiewohl der Syrup eine ziemlich starke Hitze verträgt, ohne sich zu zersetzen, so räth N. doch, das Erhitzen bei seiner Bereitung zu vermeiden, weil er sich dann jedenfalls besser halte.

Reynen (N. Tjidschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1868 S. 161) hat den Eisensaccharat-Syrup nach den beiden Vorschriften von Hager (Jahresb. für 1867 S. 246 und nach der von Siebert (Jahresb. für 1867 S. 249) bereitet, um die ungleiche Zweckmässigkeit dieser 3 Vorschriften und vielleicht auch verbessernde Abänderungen darin zu erfahren.

Wegen der ersten Vorschrift von Hager hat er es zweckmässig gefunden, bei der lösenden Behandlung des Eisenoxydhydrates mit Zucker ein wenig Ammoniakliquor zuzusetzen, um einen klareren Syrup zu erzielen. Der gewonnene dunkelbraune Syrup hatte zwar ein nicht ganz klares Ansehen, er enthielt aber das Eisenoxyd in vollkommener Auflösung, indem er sich mit Wasser völlig klar mischen liess.

Bei der zweiten Vorschrift nach Hager mittelst Dialyse bekam Reynen zwar einen klareren Syrup, der aber deutlich styptisch schmeckte und nach einiger Zeit in eine gallertartige Masse überging.

Bei der Vorschrift von Siebert hat er es erforderlich gefunden, die zur Lösung des Eisens vorgeschriebene Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht vor dem Aufgiessen auf das Eisen mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser zu verdünnen, weil er damit sonst

keine vollständige Löslichkeit des fertigen Ferrum oxydatum saccharatum siccum zu erzielen vermochte.

Bei einer vergleichenden Beurtheilnng seiner hierbei gemachten Erfahrungen über die 3 Bereitungsweisen und deren Producte kommt Reynen zu dem Resultat, dass die letzteren beiden Präparate (nach Hager durch Dialyse und nach Siebert) allerdings ausgezeichnete Eisenmittel seyen, dass sie aber vor dem nach der ersten Vorschrift von Hager keine solche Vorzüge hätten, wie ihrer ungleich umständlicheren Bereitung entsprächen, und dass der nach der ersten Vorschrift von Hager viel einfacher darstellbare Syrup gewiss allen medicinischen Forderungen genügen dürfte.

Casselmann (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 34) hat vom Dr. Fleischer in Dresden eine Portion des von ihm selbst dargestellten *Eisensyrup*, wie ihn Jordan & Timaeus in Zuckerkapseln einschliessen und in den Handel bringen (Jahresb. für 1866 S. 212), zugesandt bekommen, dann analysirt und darin nach Procenten gefunden:

Eisenoxyd	0,67
Rohrzucker	42,00
Weingeist	10,00
Wasser	47,00.

Dieses Resultat stimmt also mit den Angaben von Fleischer so wie auch mit dem Ergebniss der Analyse von Hager (Jahresb. für 1866 S. 214) völlig überein.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure konnte Casselmann darin nicht entdecken, aber er fand, dass Ammoniak darin sogleich Eisenoxydhyrat abscheidet, was den Erfahrungen von Hager und von Siebert (Jahresb. für 1867 S. 251) offenbar widerspricht. Hat aber Casselmann richtig beobachtet, so könnte die Differenz darin begründet liegen, dass Fleischer seinen Syrup ursprünglich auf die von Hager und von Siebert ermittelte Weise bereitet hätte, in Folge dessen er durch Alkalien kein Eisenoxydhydrat abscheidet, dass er dann aber nachher zur Bereitung des Syrups aus dialysirtem Eisenoxyd übergegangen sey, womit hergestellt der Syrup, wie im Vorhergehenden nachgewiesen worden ist, durch Alkalien sogleich Eisenoxydhydrat abscheidet (wodurch man überhaupt sehr leicht alle Eisensaccharat-Präparate auf ihren Ursprung prüfen und unterscheiden kann). Aber dann hätte Casselmann den zum dialysirten Eisenoxyd wesentlich gehörenden Gehalt an Chlor, resp. Salzsäure darin finden müssen, welchen er darin nicht erkannte. Inzwischen kann Casselmann den damals noch nicht bekannten und versteckten Gehalt an Chlor dadurch nicht bemerkt haben, dass er den verdünnten Syrup direct bloss mit salpetersaurem Silberoxyd untersuchte, wodurch er, wie im Vorhergehenden dargelegt worden ist, ohne Weiteres nicht angezeigt wird.

Ferrum oxydatum in Saccharo et in Glycerino solubile will ich bis auf Weiteres ein der Formel $\ddot{F}e\dot{H}^6$ entsprechendes Eisen-

oxydhydrat nennen, welches sich zwar nicht in Wasser, aber leicht in Zuckersyrup und in Glycerin auflöst, und dessen Reindarstellung von Köhler & Hornemann (Berliner klinische Wochenschrift 1868 No. 36) ermittelt worden ist.

Ein 6 Atome Wasser enthaltendes Eisenoxydhydrat war zwar schon von Becker, Mayer etc. aufgestellt und in dem Ferrum oxydatum humidum und in dem Liquor Ferri acetici angenommen worden, aber in der interessanten und wichtigen Modification, wie es jetzt die Verff. isolirt darstellen lehren, kann es nicht in dem Ferrum oxydatum humidum enthalten seyn, dagegen wahrscheinlicher Weise verbunden mit neutralem essigsaurem Eisenoxyd in dem Liquor Ferri acetici vorkommen, während die Existenz desselben in Ferrum oxydatum dialysatum und in Ferrum oxydatum saccharatum (nach Siebert) nur mit der Annahme zulässig erscheint, dass die Hälfte des Hydratwassers entweder durch Eisenchlorid oder durch Zucker daraus verdrängt worden sey, ohne die eigenthümliche Modification des Eisenoxyds darin in die gewöhnliche zu verwandeln.

Dieses neue Eisenoxydhydrat verfolgt dieselben medicinischen Zwecke, wie Ferrum oxydatum dialysatum und saccharatum, und es wird diese beiden Präparate als Materialien zur Bereitung der verschiedenen Formen mit Zucker wahrscheinlich bald ganz verdrängen, das Ferrum oxydatum saccharatum, weil die Bereitung desselben nach Hager nicht immer befriedigend gelingt, und die nach Siebert, dessen Vorschrift allerdings ein allen Anforderungen entsprechendes Resultat gewährt, zu umständlich und kostbar wird, und das Ferrum oxydatum dialysatum, weil es nicht allein so häufig gelatinirt, dass Handlungen dasselbe nicht mehr führen wollen, sondern auch, weil es wegen seines Gehalts an Eisenchlorid etwas styptisch schmeckt und die Zähne schwärzt, ohne jedoch dieselben corrodiren.

Die Bereitung dieses Eisenoxydhydrats besteht nämlich ganz einfach darin, dass man Ferrum sesquichloratum solutum von 1,48 specif. Gewicht und Syrupus sacchari zu gleichen Gewichtstheilen vermischt, die Mischung mit Natron hydricum solutum von 1,33 bis 1,334 specif. Gewicht versetzt, bis sich am Ende das anfangs ausgeschiedene Eisenoxydhydrat völlig und klar wieder aufgelöst hat, nun die, ausser dem Eisenoxyd den Zucker, das erzeugte Chlornatrium und das überschüssige kaustische Natron enthaltende Flüssigkeit mit vielem (wenigstens dem 4fachen Gewicht) reinem Wasser verdünnt und auf einem Wasserbade kocht, wobei sich dann das $\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}\dot{\mathrm{H}}^{6}$ in Gestalt einer in Wasser aufgequollenen, gelatinösen, dunkelrothen und durchscheinenden Masse nach etwa 1/2 Stunde völlig abgeschieden hat. Dieselbe wird nun ausgewaschen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, und dann hat man das reine in Wasser aufgequollene $\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}\dot{\mathrm{H}}^{6}$ vor sich.

In dieser Gallertform, sowie auch mit Alkohol übergossen kann

das Präparat beliebig lange unverändert aufbewahrt werden. Es löst sich, wie gesagt, nicht in Wasser, dagegen sowohl in Syrupus Sacchari als auch in Glycerin, und man kann damit, wie leicht einzusehen, durch Auflösen desselben in dem ersteren einen beliebig eisenreichen ***Syrupus Ferri saccharati*** herstellen. Inzwischen empfehlen Köhler und Hornemann daraus auf die Weise ein

Ferrum oxydatum saccharatum siccum herzustellen, dass man es gleich in seiner Gallertform mit so vielem Zuckerpulver vermischt, dass wenn es sich damit verbunden hat und damit zur Trockne verdunstet worden ist, ein trocknes Pulver liefert, welches 10 Procent Eisenoxyd enthält, um dieses Pulver nun zu allen Zwecken medicinisch anzuwenden.

Für die Justirung sowohl dieses Pulvers als auch eines Syrups ist es demnach erforderlich, entweder die Menge von wasserfreiem Eisenoxyd zu berechnen, welche die angewandte Eisenchlôridlösung liefern kann (und auch nach der obigen Vorschrift wirklich in die gallertartige Hydratmasse bringt), oder, namentlich wenn man die ganze Hydratmasse nicht gleich ganz zu jenen beiden Präparaten bearbeiten will, etwas von derselben durch Trocknen, Glühen und Wägen auf den Gehalt an Eisenoxyd zu prüfen und dieses auf die beliebig anzuwendende Quantität davon zu berechnen, um hiernach die zuzusetzenden Mengen von Syrupus Sacchari oder von Zuckerpulver zu bestimmen.

Dass der Zucker in beiden Fällen mit dem Eisenoxydhydrat eine chemische Verbindung eingeht, folgt schon aus der völligen Löslichkeit resp. Mischbarkeit beider Präparate mit Wasser, in welchem Atom-Verhältnisse sie aber zusammengesetzt ist und wie viel überschüssigen Zucker sie also in beiden Arzneiformen beigemengt enthält, ist nicht durch Versuche ermittelt worden, und können wir daher bis auf Weiteres noch nicht die von Siebert für sein Präparat nachgewiesene Formel auf die hier sich erzeugende Verbindung anwenden, wenn solches auch wahrscheinlich aussieht.

Dass die nach obigem Verfahren dargestellte Hydratmasse wirklich $\ddot{Fe}\dot{H}^6$ in Wasser aufgequollen enthält, glauben Köhler und Hornemann aus der Erfahrung folgern zu müssen, dass dieselbe mit dem Zucker eine lösliche Verbindung eingeht, selbst wenn man sie in geeigneter Weise bis zu genau $\ddot{Fe}\dot{H}^6$ entwässert, dass sie dieselbe aber nicht mehr erzeugt, selbst wenn man von den $6\dot{H}$ auch nur noch $^1/_5$ Atom Wasser mehr austreibt (und dass das Eisenoxyd selbst in der Hydratmasse sich in einer eigenthümlichen Modification befindet, können wir offenbar schon daraus folgern, dass es als $\ddot{Fe}\dot{H}^6$ in der Siedhitze ausgeschieden wird, worin das gewöhnliche Eisenoxyd = als $\ddot{Fe}{}^2\dot{H}^3$ auftreten würde).

Das für die Anwendung allein nur empfohlene, 10 Procent Eisenoxyd enthaltende Ferrum oxydatum saccharatum siccum gibt mit Wasser eine gelbbraune, völlig klare, durchsichtige und vollkommen neutrale Lösung, die nur nach Zucker und nicht im Ge-

ringsten styptisch schmeckt, und welche weder beim Verdünnen mit Wasser noch beim Kochen zersetzt wird und Eisenoxyd abscheidet. Die Lösung wird zwar durch *Schwefelammonium* und *Galläpfeltinctur* eben so wie gewöhnliche Eisenoxydsalze gefällt, aber durch *Rhodankalium*, *Kaliumeisencyanür*, den Salzen von *Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure* und *Gerbsäure* mit Alkali nicht verändert. Auch bewirkt *zweibasisches phosphorsaures Natron* weder kalt noch in der Siedhitze eine Ausscheidung von Eisenoxyd.

Dagegen ruft ein Minimum von einem *neutralen Salze* der *Jodwasserstoffsäure*, *Bromwasserstoffsäure*, *Chlorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Jodsäure, jodigen Säure, Chlorsäure, Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *Phosphorsäure* etc., so wie von *Rhodankalium* und *Kaliumeisencyanür* in der concentrirten Lösung allmälig, aber beim Kochen und Verdünnen sofort eine vollständige Ausscheidung des Eisenoxyds hervor (wahrscheinlich noch in der löslichen Form von $\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^6$, weil hinzugefügt wird, dass darauf die oben angegebene Bereitung sich gründe).

Durch concentrirte Mineral- und organische Säuren wird das Eisenoxyd sogleich in die gewöhnliche Modification übergeführt, in Folge dessen die Lösung dadurch die Farbe der gewöhnlichen Eisenoxydsalze und die Eigenschaft bekommt, nun die gewöhnlichen Eisenoxydreactionen zu geben.

Bitterstoffe (Salicin, Cetrarin, Digitalin etc.), organische Basen (namentlich die Opiumbasen) und kleine Mengen ätherischer Oele scheiden das Eisenoxyd in der löslichen Form von $\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^6$ ab.

Indem ich die hinzugefügte medicinische Verordnungsweise des 10 Procent Eisenoxyd enthaltenden Ferrum oxydatum saccharatum siccum in verschiedenen Fällen der Therapie, Pharmacologie und Toxicologie überlasse, glaube ich doch auch hier daraus hervorheben zu müssen, dass Köhler & Hornemann dasselbe bei Vergiftungen durch Arsenik bei Kaninchen und zu 120 Grammen bei einem Studirenden (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 150) mit einem Erfolg angewandt haben, dass es ihrer Ansicht nach auch alle übrigen Eisen-Präparate als Gegengifte verdrängen werde.

Extractum Ferri pomati. Für dieses Extract gibt Baumgarten (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 346) die folgende verbesserte Bereitungsweise an:

Nachdem das Eisenpulver in dem Saft der Aepfel durch Erwärmen aufgelöst, kocht man denselben über freiem Feuer bis zur Hälfte ein, giesst ihn in ein Gefäss von Steinzeug mit Salzglasur und nicht zu weitem Boden und lässt nun ruhig stehen. Nach Verlauf von 8 bis 10 Tagen haben sich dann sämmtliche Verunreinigungen (Pflanzenschleim etc.) in Gestalt einer bedeutenden gallertartigen Masse abgesetzt. Man giesst nun die spiegelblanke Flüssigkeit in eine Porcellanschale und verdunstet auf dem Dampfapparate bis zur gehörigen Consistenz.

Auf diese Weise bekam Baumgarten aus 20 Pfund Saft und 150 (Grammen?) Eisen 3 Pfund eines gleichförmigen und nicht körnigen Extracts, welches ohne Filtration eine schöne klare Tinctur lieferte, die keinen Bodensatz erzeugte.

Zincum. Zink.

Zincum depuratum. Die wohlbekannte Methode der Reinigung des *Zinks* durch schmelzendes Behandeln mit Schwefel ist von Gunning (N. Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland. 1868 p. 56) gewiss sehr wesentlich verbessert worden, indem er dazu das folgende Verfahren erprobt und empfohlen hat:

Man bereitet ein Gemisch von Schwefel und entwässertem kohlensaurem Natron des Handels (in welchem Verhältnisse?) als grobes Pulver, bringt davon eine Schicht in einen irdenen Tiegel, auf dieselbe eine Schicht von granulirtem Zink, und fährt mit diesen abwechselnden Schichten fort, bis der Tiegel fast angefüllt ist, legt noch eine dicke Schicht von der Schwefelmischung oben auf und erhitzt so rasch wie möglich zum Schmelzen, was dann noch unter fortwährendem Umrühren und Nachwerfen von Zeit zu Zeit einer kleinen Menge der Schwefelmischung eine Zeitlang fortgesetzt wird, worauf man das Zink ausfliessen lässt. War dasselbe sehr arsenikhaltig gewesen und zeigt es im Marsh'schen Apparat noch einen Rückhalt von Arsenik, so muss damit dieselbe Behandlung so oft wiederholt werden, bis es sich völlig frei davon zeigt. Ein Zink, welches 1 Promille Arsenik enthielt, fand Gunning nach einer 4maligen Behandlung in dieser Art völlig frei davon. Diese Ausscheidung des Arseniks gründet sich auf die Neigung desselben, ein Natriumsulfarseniat zu bilden.

Lässt man dieses gereinigte Zink beim Ausgiessen in Wasser fliessen, so enthält es Schwefel, weniger, wenn man es auf einen Ziegelstein fliessen lässt, aber in beiden Fällen entwickelt es etwas Schwefelwasserstoff beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, und es ist daher wenigstens für den Marsh'schen Apparat noch unbrauchbar. Wird es aber nach sorgfältigem Abwaschen noch einmal geschmolzen und dann in Höllensteinformen gegossen, so sind die erstarrten Stangen auch völlig frei von Schwefel und für jenen Apparat vollkommen geeignet. Will man es blos für den Marsh-schen Apparat brauchbar herstellen, so schmilzt man es mit ein wenig Blei zusammen, welches den Schwefel daraus bindet und sich damit als Schwefelblei ausscheidet, während das Zink auch wohl bleihaltig wird, was aber für den Marsh'schen Apparat keinen Nachtheil im Gefolge hat.

Zincum valerianicum. Das *valeriansaure Zinkoxyd* krystallisirt bekanntlich in Blättern, und hat Stalmann (Anal. der Chem. und Pharmac. CXLV, 132) gefunden, dass diese Blätter besser ausgebildet erhalten werden, wenn man, wie verlangt werden kann, natürliche Valeriansäure dazu verwendet, als wenn man die künst-

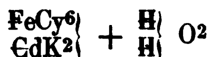
liche Valeriansäure aus Fuselöl dazu gebraucht. Im Uebrigen konnte Stalmann keinen Unterschied an dem Salz von beiden Säurearten auffinden. Von beiden Säuren war das Salz nach der Formel $\dot{Z}n + C^{10}H^{18}O^3$ zusammengesetzt und will man daher das Salz sicher prüfen, ob es regelwidrig mit künstlicher Valeriansäure bereitet worden ist, so muss man es in ein Barytsalz verwandeln, wie solches weiter unten im Artikel „Acidum valerianicum" angegegeben worden ist.

Zincum sulphuratum artificiale. Das künstliche Schwefelzink, wie es aus einer Lösung von reinem schwefelsauren Zinkoxyd durch Ausfällen mit Schwefelammonium erhalten wird, ist von Souchay (Zeitschrift für analyt. Chemie VII, 78) auf den Gehalt an Wasser analysirt worden. Nachdem es mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und lufttrocken geworden, und nachdem es dann noch mehrere Monate lang in einem Exsiccator über Schwefelsäure zum weiteren Nachtrocknen gelegen hatte, entsprach seine Zusammensetzung der Formel $3ZnS + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 11 Procent. Nach dem Trocknen bei +100° entsprach es der Formel $2ZS + \dot{H}$ mit einem Wassergehalt von 8,49 Procent, und nach dem Trocknen bei +150° der Formel $4ZnS + \dot{H}$ mit einem Wassergehalt von 4,43 Procent. Es existiren somit vom Schwefelzink 3 proportionirte Hydrate.

Cadmium. Cadmium.

Cadmiumsalze. Der gelblichweisse Niederschlag, welchen Kaliumeisencyanür in den Lösungen von Cadmiumsalzen hervorbringt, ist von Herrmann (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLV, 235) dargestellt, sorgfältig analysirt und der Formel $FeCy + CdCy + KCy + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden worden. Man kann ihn also als ein Kaliumeisencyanür $= FeCy + 2KCy + 3\dot{H}$ betrachten, woraus 2 Atome Wasser abgeschieden und 1 Atom Cyankalium gegen 1 Atom Cyancadmium ausgewechselt worden ist.

Herrmann verdoppelt die Formel und gibt ihr die moderne Gestalt von



$$\left.\begin{matrix}FeCy^6\\ CdK^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

Bismuthum. Wismuth.

Bismuthum metallicum. Ueber das *Wismuth* in Rücksicht auf Herkunft und den davon abhängigen Gehalt an fremden Metallen, auf die Reinigung von demselben zu pharmaceutischen Präparaten, insbesondere zu dem Liquor Bismuthi (Jahresb. für 1864 S. 161), und über die offenbar nicht unwesentliche Abänderung, welche die British Pharmacopoeia von 1867 in der Bereitung dieses Liquors getroffen hat, bietet das „Pharmaceutical Journal and

Transactions für 1868" mehrere, zum Theil polemische Verhandlungen von Wood (IX, 429 u. 533), Schacht (IX, 468 und X, 85), Ekin (IX, 595), Brownen (X, 86), Guming (X, 87) und Redwood (IX, 470; 596 und X, 87) dar, welche allerdings einiges Neue einschliessen, aber auch deutliche Differenzen in der englischen und deutschen Pharmacie durchblicken lassen.

Bis in die neuere Zeit ist das metallische Wismuth wohl vorzugsweise aus dem gediegenen Wismuth der Minen im sächsischen Erzgebirge durch einfaches Ausschmelzen gewonnen und in den Handel gebracht worden, und hat man bekanntlich darin Schwefel, Arsenik, Antimon, Eisen, Blei, Kupfer, Silber (Jahresb. für 1858 S. 130) und auch wohl Nickel gefunden. Wir wollen ein damit verunreinigtes Metall „käufliches Wismuth" nennen. Als dann die Ausbeute dieser Quellen dem immer ausgedehnteren technischen Verbrauch dieses Metalls (Jahresb. für 1862 S. 137) nicht mehr zu entsprechen begann, erfuhr dasselbe natürlich auch eine allmälige und zuletzt sehr bedeutende Steigerung im Preise, der auch jetzt noch nicht in dem Maasse hat wieder sinken wollen, wie bereits schon hinzugekommene bedeutende Zufuhren aus anderen Quellen, namentlich aus Australien erwarten lassen sollten, weil, wie Redwood nun angibt, dieselben ein an Kupfer sehr reiches Wismuth liefern und noch keine einfache metallurgische Methode zur Ausscheidung desselben hat gefunden werden können.

Für die Bereitung von reinen Wismuthpräparaten, namentlich wie sie die neueren Pharmacopoeen auch frei von Arsenik fordern, handelt es sich daher zunächst um *practische* Methoden, jene fremden Metalle entweder aus dem metallischen Wismuth abzuscheiden, oder bei den Operationen von den Präparaten fern zu halten. Was darüber bereits ermittelt war und in den oben erwähnten Verhandlungen vorkommt, werde ich im Folgenden kurz zusammenfassen.

Beim Auflösen des käuflichen Wismuths in Salpetersäure wird der Schwefel bekanntlich theils zu Schwefelsäure oxydirt und theils frei ausgeschieden (und in so weit auch der Oxydation und Lösung des Metalls sehr hinderlich) zugleich mit dem oxydirten Antimon, während alle übrigen fremden Metalle mit dem Wismuth in die Lösung übergehen. Aus einer solchen Lösung kann dann aber durch reines Wasser ein Bismuthum subnitricum gefällt erhalten werden, welches, da in der Flüssigkeit neben vielem Wismuth alle anderen erwähnten Metalle völlig gelöst bleiben, nur das Arsenik in Gestalt von Arseniger- oder Arseniksäure (wahrscheinlich auch einen Theil der Schwefelsäure) enthält, wie solches von jeher der Fall gewesen ist, bis das Präparat frei von Arsenik gefordert wurde (ob mit Recht?) und jene einfache Bereitungsweise durch eine andere auch dieser Forderung entsprechende ersetzt werden musste. Wer eine solche Forderung stellt, musste natürlich auch den Weg zu ihrer Erfüllung angeben, und liess daher die frühere Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe zur Entfernung des Arseniks und zugleich der anderen Metalle 64 Theile gepulvertes käufliches Wismuth mit 8 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil Schwefel

zusammenschmelzen, aber sie hat in ihrer neuesten Ausgabe die Beseitigung des Arseniks stillschweigend der pharmaceutischen Praxis überantwortet, als Becker (Jahresb. für 1848 S. 105) zeigte, dass jene Behandlungsweise nicht alles Arsenik herausschaffe und nur mehr lästigen Schwefel hineinbringe, in Folge dessen sie gegenwärtig ganz verlassen ist, und dafür ein angeblich völlig erfolgreiches Verfahren daran knüpfte, nach welchem man das gepulverte Wismuth mit $^{1}/_{16}$ Salpeter mischen und daraus langsam wieder zum Regulus zusammenschmelzen soll. Rieckher (Jahresb. für 1862 S. 138) fand das so behandelte Metall nicht völlig frei von Arsenik. Die neue British'sche Pharmacopoe, bei deren Abfassung es sich vorzugsweise um ein auch völlig kupferfreies Wismuth für die Darstellung des Liquor Bismuthi nach ihrer neuen Vorschrift handelte, hat Becker's Verfahren jedoch angenommen, dasselbe aber dahin verbessert, dass sie das gepulverte Wismuth 2 Mal nach einander mit $^{1}/_{10}$ Salpeter mischen und unter stetem Rühren $^{1}/_{2}$ Stunde lang damit schmelzen lässt, und die Resultate der jetzt darüber mitgetheilten experimentellen Nachprüfungen widersprechen sich einander. Wood will dadurch das Wismuth völlig von Kupfer befreit erhalten haben. Diesen Erfolg scheint auch Redwood für möglich zu halten, aber Ekin nur als ausnahmsweise einmal gelungen betrachten zu müssen, während Schacht und Brownen selbst durch eine 3malige Behandlung mit Salpeter das Kupfer aus dem Wismuth nicht wegzubringen vermochten. Nach Schacht kann der Verlust an Wismuth dabei bis auf 17 Procent steigen und der Gehalt an Arsenik nur dann aus dem Wismuth entfernt werden, wenn man kleine Mengen davon, z. B. 1000 Grains, in der angeführten Art mit Salpeter behandelt, aber schon nicht mehr völlig, wenn man z. B. nach der British'schen Pharmacopoe auch nur 10 Unzen verwendet und dann um so unvollständiger, je grössere Mengen man mit dem Salpeter bearbeitet. Schacht erklärt daher die Behandlung mit Salpeter zur Entfernung von sowohl Kupfer als Arsenik für eben so unzulänglich als verschwenderisch, und er glaubt daher auch nicht, dass sie von Fabrikanten für die Wismuthpräparate angewandt werde. Durch das von Pierre (Jahresb. für 1861 S. 137) empfohlene Zusammenschmelzen mit metallischem Zink und wieder Wegrauchen des letzteren in der Weissglühhitze wird, wie Rieckher (Jahresb. für 1862 S. 139) gefunden hat, das Arsenik wirklich mit weggeführt; dieses Verfahren scheint aber doch nicht in Anwendung gezogen zu werden, offenbar weil die Operation schwierig ausführbar ist, weil leicht etwas Zink zurückbleibt und die übrigen Metalle dabei keine Beseitigung finden. Meurer und Stromeyer (Jahresb. für 1848 S. 105) wollten schon vor mehr denn 20 Jahren gefunden haben, dass eine Lösung des käuflichen Wismuths in Salpetersäure nach angemessenem Verdunsten beim Krystallisiren das Arsenik in der Mutterlauge zurücklasse, und wurde daher auch die Bereitung des Bismuthum subnitricum aus dem krystallisirten neutralen salpetersauren Wismuthoxyd = $\ddot{B}i\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^{3}+9$ oder $12\dot{H}$ sowohl von der Würt-

temberger als auch von der Preussischen Pharmacopoe vorgeschrieben; aber nach Rieckher (Jahresb. für 1862 S. 138) und Anderen können auch die Krystalle dieses neutralen Salzes noch nicht als frei von Arsenik angesehen werden (gewiss auch nicht von Blei und Silber, und konnte Ekin daher in verschiedenen Proben von Liquor Bismuthi der englischen Fabrikanten, welche wahrscheinlich aus dem krystallisirten Salze hergestellt waren, Arsenik und Silber nachweisen). Die einfachste und sicherste Beseitigung des Arseniks besteht endlich jedenfalls darin, dass man Salpetersäure von 1,25 regelrecht möglichst mit Wismuth sättigt, der Lösung unter Schütteln oder Rühren tropfenweise Wasser zusetzt, bis ein verhältnissmässig geringer Niederschlag entstanden ist, der alles Arsenik als arsenigsaures oder arseniksaures Wismuth enthält und den man dann durch Asbest abfiltrirt. Diese so leichte und völlige Vorabfällung des Arseniks ist von Loos schon 1852 ermittelt und in einer Holländischen Zeitschrift mitgetheilt, uns aber erst 1865 bekannt geworden, wo sie von Rieckher, Vitali & Pedroli empfohlen, jedoch gleich darauf von Haaxmann (Jahresb. für 1866 S. 231) für Loos reclamirt wurde, und jetzt ist sie auch von Guming mit Erfolg angewandt worden.

Aus dieser vollständigen .Uebersicht der Bestrebungen, das käufliche Wismuth von fremden Metallen zu befreien, folgt augenscheinlich, dass noch keine Methode gefunden worden ist oder auch zu erwarten stehen dürfte, wodurch auf einmal ohne grossen Verlust an Metall eben so einfach und leicht wie vollständig und sicher jener Zweck zu erreichen steht. Durch die vorgelegten Processe können nämlich die fremden Metalle entweder nur unvollkommen oder nur einzeln beseitigt und die Producte daher nur für einzelne, aber nicht für alle Zwecke befähigt erhalten werden. Silber und Nickel sind dabei gar nicht speciell berücksichsigt worden, so dass sie nur in gewissen Fällen von selbst nicht mit in die Präparate gelangen. Nach den bis jetzt erzielten Thatsachen dürfte sich aber wohl schon das folgende, zwar nicht einfache, jedoch leichte, sichere, möglichst ökonomische und alle Verwendungen des Wismuths berücksichtigende, pyro- und analytisch-chemische Verfahren combiniren lassen:

Zunächst befreit man das Wismuth nach Becker durch ein *einmaliges* Zusammenschmelzen mit $^1/_{16}$ Salpeter, Abklopfen und Abwaschen der Schlacke von *Eisen* und zugleich einem Theil der übrigen Metalle. Dann löst man es unter bekannten Regeln (Jahresb. für 1848 S. 106) bis zur möglichsten Sättigung in Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 spec. Gewicht, filtrirt ausgeschiedenen *Schwefel* und *Antimonoxyd* durch Asbest ab, fällt durch tropfenweises Zusetzen von Wasser und Durchschütteln damit *arsenigsaures* oder *arseniksaures* Wismuthoxyd völlig vorab und filtrirt wieder durch Asbest (die so erzielte Lösung könnte nun schon aus oben erwähnten Gründen direct zur Ausfällung von Bismuthum subnitricum nach allen älteren Vorschriften und zur Herstellung des von allen neueren Pharmacopoeen zu demselben verlangten kry-

stallisirten neutralen salpetersauren Wismuthoxyds verwandt werden, dagegen nicht weder zur Darstellung des Liquor Bismuthi et Ammonii citratis nach der British'schen Pharmacopoe, noch zur Darstellung des krystallisirten Salzes für denselben Liquor nach Wood, noch zur Ausfällung von Bismuthum carbonicum etc.). Für die letzteren Zwecke fällt man die von arseniksaurem Wismuthoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Kali- oder Natronlauge völlig aus, setzt zum Ausziehen von etwa vorhandenem *Blei* und *Schwefelsäure* einen Ueberschuss davon hinzu, digerirt heiss und genügend, filtrirt und wäscht aus. Darauf digerirt man das erhaltene Wismuthoxydhydrat noch feucht zum Befreien von *Kupfer, Silber* und *Nickel* gehörig mit einer angemessenen Menge von Ammoniakliquor, wäscht völlig aus und trocknet. Nun hat man

Bismuthum oxydatum hydraticum perfecte purum und kann daraus sowohl durch Glühen mit reiner Kohle reines metallisches Wismuth reduciren, als auch durch directes Auflösen in Salpetersäure eine *reine* Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd herstellen, um davon wiederum jede weitere Anwendung zu machen (z. B. zu Bismuthum carbonicum purum durch Ausfällen mit kohlensaurem Natron, Bismuthum nitricum crystallisatum purum durch Verdunsten etc.), insbesondere daher auch zu dem sogenannten

Liquor Bismuthi vom Dr. Schacht in Clifton, welcher als ein neues und gewiss sehr werthvolles Arzneimittel vom Wismuth in England bereits eine so allgemeine und den Gebrauch des altberühmten Magisterium Bismuthi sehr beschränkende Bedeutung erlangt hat, dass er dort schon in allen Fabriken feil geboten wird, und ihn auch die British'sche Pharmacopoe von 1867 mit einer Bereitungsweise aufgenommen hat, um deren Beurtheilung sich im Wesentlichen die oben citirten polemischen Verhandlungen bewegen. Da nun dieser Liquor schon in anderen, auch deutschen Ländern von Aerzten gefordert wird, so glaube ich darüber ausführlicher referiren zu sollen.

Wie schon in den Jahresberichten für 1864 S. 161 und für 1865 S. 134 mitgetheilt worden, so ist die Bereitung und therapeutische Bedeutung dieses Liquors von Dr. Schacht ermittelt und derselbe von ihm zu einer im Anfange gewiss sehr lukrativen Specialität gemacht worden, in Folge dessen er auch über die Bereitung und Natur desselben bis jetzt noch nichts anderes verrathen hat, als dass der Liquor $1/60$ (= $1^2/_3$ Proc.) Wismuthoxyd enthalte. Der Chemie konnte jedoch die Natur und Bereitung des Liquors nicht lange verborgen bleiben, und wiesen daher auch Tichborne und insbesondere Miller sogleich nach, dass derselbe nur eine einfache Lösung von reinem *citronensaurem Ammonium-Wismuthoxyd* $=(\dot{N}H^4+C^4H^4O^4)+(\ddot{B}i+2C^4H^4O^4)+4\dot{H}$ in so vielem Wasser mit einem Zusatz von Alkohol betreffe, dass das Wismuthoxyd darin $1^2/_3$ und das Doppelsalz darin 3,36 Procent ausmache. Miller ermittelte dann auch sogleich die Darstellung dieses Doppelsalzes in reiner und fester Gestalt, und lehrte daraus den Schacht'schen Liquor, den er nun wissenschaftlicher

Liquor Bismuthi et Ammonii citratis nannte, einfach durch Auflösen herzustellen, während die von Tichborne ermittelte directe Bereitungsweise dieses Liquors, wie solches bei neuen Sachen gewöhnlich erfolgt, einige practische Verbesserungen von Bartlett und Blunt erfuhr, worüber das Specielle in den vorhin citirten beiden Jahresberichten zu finden ist. An diesen Resultaten machte Schacht denn auch keine anderen Ausstellungen, als dass Tichborne den Liquor 3 und Blunt 4 Mal so stark herzustellen empfahlen, welcher Vorwurf aber durch weiteres Verdünnen leicht beseitigt werden konnte. Dagegen spricht sich Schacht nun über die Bereitungsweise der British'schen Pharmacopoe von 1867, gewiss mit vollem Rechte, sehr tadelnd aus.

Nach Vorschrift derselben soll man nämlich 28 Grammen des durch ein zweimaliges Zusammenschmelzen mit $^1/_{10}$ Salpeter gereinigten Wismuths in einer Mischung von 81 Grammen Salpetersäure von 1,42 Sp. G. und 29 Grammen Wasser auflösen, die Lösung bis auf 85 Grammen verdunsten, nun mit einer Lösung von 57 Grammen krystallisirter Citronensäure in 114 Grammen Wasser vermischen, hierauf vorsichtig mit Ammoniak versetzen, bis sich der Anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder aufgelöst hat und sie neutral oder nur schwach alkalisch reagirt, und endlich mit Wasser bis zu genau 635 Grammen verdünnen.

Gestützt auf die oben mitgetheilten Erfahrungen über die Reinigung des käuflichen Wismuths etc. verwundert sich Schacht nicht wenig darüber, wie die neue Pharmacopoe eine solche Vorschrift haben aufnehmen können, und wie der danach bereitete Liquor nun an die Stelle des von ihm erprobten gesetzt und dispensirt werden solle, weil derselbe jedenfalls, was seinem Liquor ganz fremd sey, einen grossen Gehalt an salpetersaurem Ammoniak besitze und daneben auch mehr oder weniger Arsenik und Kupfer enthalten müsse. Aus dem Umstande, dass der Liquor im englischen Handel das Kupfer nicht zu erkennen gibt, folgert Schacht weiter, dass man zur Bereitung des Liquors nach Vorschrift der Pharmacopoe zufällig einmal ein in anderer Weise von Kupfer befreites Wismuth in Händen gehabt oder den Liquor, wie wahrscheinlicher, nach einer anderen, namentlich nach der weiter unten referirten Methode von Wood bereitet habe.

Verfolgen wir die im Vorhergehenden vorgeführten Thatsachen weiter und zwar da, wo es nöthig ist, mit stöchiometrischen Berechnungen, so ergeben sich zwischen dem Liquor von Schacht und dem der Pharmacopoe überhaupt folgende wichtige Differenzen: 1) der Liquor nach der letzteren enthält 4,917 Proc., also nahe 3mal so viel Wismuthoxyd, wie der nach Schacht; 2) der Liquor nach der Pharmacopoe enthält, was dem Schacht'schen Liquor ganz fremd ist, für jedes Atom Wismuthoxyd wenigstens 3 Atome salpetersaures Ammoniak oder im Gewicht ein wenig mehr von diesem Salz wie von dem Wismuthoxyd, und dazu noch so viel mehr, als einer in der Wismuthlösung etwa vorhandenen Menge von überschüssiger Salpetersäure entspricht; 3) die von der Phar-

macopoe vorgeschriebene Menge von Citronensäure ist so gross, dass der Liquor nicht $(\dot{N}H^4 + C^4H^4O) + (\dddot{B}i + 2C^4H^4O^4)$ wie der Schacht'sche Liquor, sondern $(\dot{N}H^4 + C^4H^4O) + (\dddot{B}i + 3C^4H^4O)$ und daneben auch noch für jedes Atom davon 1 Atom freies $\dot{N}H^4 + C^4H^4O^4$ enthalten muss; 4) enthält der Liquor nach der Ph. Arsenik, Silber, Kupfer, Blei und Nickel in dem Maasse, wie diese Metalle in dem angewandten Wismuth vorkamen, und sind auch Silber und Arsenik in dem Liquor des englischen Handels, wie oben schon erwähnt wurde, von Ekin bereits nachgewiesen worden, und 5) hat der Schacht'sche Liquor einen Zusatz von Alkohol, aber nicht der nach der Pharmacopoe. Nach Miller hat der Alkohol eine das Doppelsalz in dem Schacht'schen Liquor gegen Zersetzung schützende Wirkung, welche der Liquor nach der Pharmacopoe wegen seiner Verschiedenheit in den Bestandtheilen vielleicht nicht bedarf.

Wood erklärt die Vorschrift der British'schen Pharmacopoe für eine wichtige Verbesserung, weil man nach ihr den Liquor eben so einfach und leicht wie sicher rein und von gleicher Beschaffenheit erhalte, aber er glaubt auch sie noch weiter verbessern zu können, wenn man aus dem käuflichen Wismuth, anstatt dasselbe mit Salpeter zu reinigen (was er daher anscheinend auch nicht bewährt oder wenigstens nicht zweckmässig befunden hat), zunächst durch Auflösen in Salpetersäure und Verdunsten das neutrale salpetersaure Wismuth in Krystallen (das *Trisnitrate of Bismuth* englischer Autoren) darstelle, weil dasselbe eben so leicht wie rein und von constanter Beschaffenheit zu erzielen sey (je nach den Umständen kann dasselbe jedoch, wie im Jahresberichte für 1851 S. 107, nachgewiesen ist, $= \dddot{B}i\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^3 + 9\dot{H}$ und auch $\dddot{B}i\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^3 + 12\dot{H}$ seyn, und was die Reinheit desselben anbetrifft, selbst wenn man es bei Anwendung von sehr unreinem Wismuth nach Wood noch einmal umkrystallisirt, so ist im Vorhergehenden darüber das Weitere vorgekommen). Aus diesem Salz lehrt Wood dann den Liquor auf die Weise herstellen, dass man 18¼ Ounce davon in einer Lösung von 20 Ounces Citronensäure mit 2 Pint reinem Wasser sich lösen lässt, der Flüssigkeit eine Mischung von starkem Ammoniakliquor von 0,92 und Wasser zu gleichen Theilen in kleinen Portionen nach einander unter angemessenem Durchschütteln oder Durchrühren zusetzt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat und die Flüssigkeit neutral geworden ist, und diese nun mit Wasser zu genau 1 Gallone verdünnt.

Dieses Präparat kann im Allgemeinen nur dieselbe Beschaffenheit haben wie das nach der British'schen Pharmacopoe, auch denselben Gehalt an Wismuthoxyd besitzen, jedenfalls etwas reiner von fremden Metallen seyn und wohl niemals Kupfer enthalten, aber bei einer genaueren Prüfung zeigt es sich doch in so fern davon verschieden, 1) dass es nie mehr als genau 3 Atome salpetersaures Ammoniak auf 1 Atom Wismuthoxyd enthält, und 2) dass es in Folge der grossen Menge von Citronensäure, welche

Wood anwendet und für seine Bereitungsweise als ein Bedürfniss erkannt hat, einen viel grösseren Gehalt an ungebundenem citronensauren Ammoniak besitzt.

Dieser Bereitungsweise schliesst sich nun endlich noch die vermuthlich darauf gegründete Vorschrift an, welche Hager (Centralh. IX, 53), um deutschen Aerzten einen im Gehalt der Bestandtheile dem Präparate der British'schen Pharmacopoe sich nähernden Liquor zu gewähren, zur Aufnahme von Pharmacopoen in lateinischer Sprache verfasst hat:

R. Acidi citrici P. 60

Solutis leni calore

Aquae destillatae P. 180

adde

Bismuthi trisnitrici cryst. P. 68
(vel Bismuthi hydrico-nitrici praecipitati P. 44, leni calore solutas acidi nitrici officinalis P. 62 instillatis.)

et agitando misce, donec solutio effecta fuerit. Tum primum affunde

Ammonii caustici soluti P. 160

deinde inter agitandum sensim instilla ejusdem liquoris eam quantitatem, ut praecipitatum inde effectum resolvatur et mixturae neutralisatio vel efficiatur, vel Ammonium paululo praevaleat. Quo facto dilue

Aquae destillatae

quantitate sufficiente, ut ponderis liquoris totius P. 600 expleantur.

Grammata dena (10) continent Decigrammata quinque (vel grammatis 0,5) Bismuthi metallici soluti. Dosis 2 ad 3,5 Grm.

Ein etwa hinzugekommener zu grosser Ueberschuss von Ammoniakliquor muss durch Erhitzen wieder beseitigt werden.

Der hiernach bereitete Liquor entspricht in seiner Beschaffenheit dem der British'schen Pharmacopoe ziemlich gut, nur enthält er in dem Verhältniss wie 5,0 zu 4,38 mehr Wismuth. Auch enthält er im Verhältniss zum Wismuth etwa $^1/_5$ weniger Citronensäure und demnach entsprechend weniger freies citronensaures Ammoniak, wie der von Wood.

Die hier vorgelegten Verhandlungen weisen einmal wieder recht deutlich aus, wohin es führt, wenn Jedem gestattet ist, beliebige Abänderungen in der Bereitung von Präparaten zu treffen, durch welche nicht dasselbe Mittel erzielt wird, und hat Schacht gewiss Recht, wenn er sich gegen solche Fabrikate, wie die nach der British'schen Pharmacopoe, nach Wood etc., als anderweitige und erprobte Mittel, entschieden verwahrt. Nur sein Liquor, eine Lösung von reinem $(\dot{N}H^4 + C^4H^4O^4) + (\ddot{B}i + 2C^4H^4O^4) + 4\dot{H}$ in Wasser mit einem Zusatz von Alkohol, hat die therapeutische Probe bestanden und sich als ein höchst werthvolles Wismuthpräparat bewährt. Um Aerzten die erlangten Kenntnisse von der Verwendung und den Dosen der Arzneimittel nicht illusorisch zu machen,

gebieten es die Regeln und Gesetze einer rationellen Pharmacie als eine Pflicht, durchaus nichts *einseitig* daran zu verändern. Wir dürfen also den Liquor weder schwächen noch stärker herstellen, wir dürfen kein anderes Doppelsalz als das eben erwähnte hineinbringen, wir müssen Arsenik, Kupfer, Silber und andere Metalle, so wie salpetersaures und freies citronensaures Ammoniak daraus fern halten und dürfen ohne Weiteres nicht glauben, dass diese Körper *harmlose* Zugaben seyen, wie z. B. Wood solches von dem salpetersauren Ammoniak annehmen zu können glaubt, mag der Weg zur Erzielung des einmal erprobten Liquors ein umständlicher und kostspieliger seyn oder nicht.

Der einfachste, sicherste und allen Anforderungen entsprechende Ausweg dürfte meiner Ansicht nach hier wohl darin bestehen, dass man nach Bartlett & Miller (Jahresb. für 1865 S. 134) das reine Doppelsalz $= (\dot{N}H^4+C^4H^4O^4)+(\dddot{B}i+2C^4H^4O^4)+4\dot{H}$ mit dem Wismuthoxydhydrat oder kohlensaurem Wismuthoxyd, deren Reindarstellung vorhin (S. 253) angegeben wurde, in fester Gestalt darstellte und vorräthig hielte. Man könnte dasselbe dann auch zu Pulver- und Pillen-Mischungen gebrauchen, daraus jederzeit durch Auflösen in Wasser und Alkohol den Liquor Bismuthi herstellen, streng in der von Schacht festgestellten Stärke oder auf Anforderung der Aerzte auch stärker oder schwächer, mit oder ohne Alkohol, mit oder ohne Zucker etc.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Bei der Bereitung dieses Präparats in grösseren Mengen fand es Mierzinsky (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 52) sehr schwierig, dasselbe selbst bei Verwendung einer reinen Salpetersäure frei von Chlor zu bekommen, doch soll dasselbe nach folgendem erprobten Verfahren davon frei erhalten werden:

Man bringt 6½ Pfund zu haselnussgrossen Stücken zerschlagenen Wismuths in einen 18 Pfund Wasser fassenden reinen Kolben, und übergiesst es darin auf die Weise allmälig mit 15 Pfund Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht, dass man allemal sogleich wieder eine neue Portion zufügt, sobald die stürmische Wirkung der vorhergehenden Portion vorüber ist, damit kein salpetersaures Wismuthoxyd auskrystallisiren, die Metallstücke inkrustiren und gegen die Einwirkung neuer Säure schützen kann. Nach beendigter Wirkung der letzten Säureportion wird sofort filtrirt und krystallisiren gelassen. Die Filtration geschieht durch einen Glastrichter, dessen Röhre mit abwechselnden Schichten von zerstossenem Glas und langfasrigem Asbest angefüllt ist, nachdem man zur Wegführung kleiner Asbestfasern wiederholt reines Wasser dadurchgehen gelassen und völlig wieder getrocknet hat.

Man soll ungefähr 14 Pfund krystallisirtes Salz erhalten, woraus dann das Präparat den Vorschriften der Pharmacopoeen entsprechend bereitet wird (6,5 Bi sollten nach Rechnung 14,85 $\dddot{B}i\overset{.....}{N}^3+9\dot{H}$ liefern, der geringe und in der Mutterlauge bleibende

Verlust ist also eine Folge der angewandten starken Salpetersäure). Aus der Mutterlauge (folglich auch aus der Flüssigkeit vom Bismuthum subnitricum) soll man dann Bismuthum carbonicum bereiten.

Die Ursache eines etwaigen Gehalts an Chlor in dem Präparat, selbst bei Anwendung einer reinen Salpetersäure sucht Mierzinsky in der Anwendung eines nicht reinen Wassers, in der unterlassenen völligen Reinigung der Gefässe, kurz in einem unreinlichen Arbeiten. Ausserdem macht er darauf aufmerksam, dass das Präparat bei seiner Herstellung völlig von Schwefelwasserstoff fern gehalten werde, alles wohlbekannte und selbstverständliche Regeln.

In wie weit das so hergestellte Präparat und das daneben gewonnene Bismuthum carbonicum im Uebrigen rein und zulässig ausfallen kann, folgt aus dem genügend, was im Vorhergehenden über das metallische Wismuth verhandelt worden ist.

Roussin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VII, 180) und Redwood (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 88) haben beide ungefähr gleichzeitig, der erstere in Paris und der letztere in London, aber unabhängig von einander dieses Wismuthpräparat sehr stark mit phosphorsaurem Kalk verfälscht angetroffen, wovon dem Präparate nach Roussin 28 und nach Redwood 11 und einer anderen Probe sogar 40 Procent betrügerischer Weise zugesetzt waren. Der Letztere fand darin auch ein wenig Kohlensäure und Chlor, und den vielen phosphorsauren Kalk fand er in der Flüssigkeit, welche von dem in der Lösung des Präparats mit Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff völlig ausgefällten Schwefelwismuth abfiltrirt worden war.

Roussin fand den phosphorsauren Kalk nach derselben, aber auch nach der folgenden bequemeren Methode: Man löst 1 Gramm des Präparats in 5 Cub.Centimeter Salpetersäure von 1,332 spec. Gewicht, setzt 1 Gramm Weinsäure hinzu, lässt dieselbe unter gelindem Erwärmen sich darin auflösen, und vermischt die Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali bis zum starken Ueberschuss: Ist das Präparat rein, so bleibt die Flüssigkeit völlig klar, selbst wenn man sie zum Kochen erhitzt; enthält es aber phosphorsauren Kalk, so scheidet sich derselbe als ein weisser Niederschlag ab, der sich auch beim Erhitzen mit der Flüssigkeit nicht wieder auflöst.

Die Weinsäure verhindert also die Fällung des Wismuths, aber nicht die des phosphorsauren Kalks.

Lepage (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 505) gibt zur Nachweisung des phosphorsauren Kalks das folgende Verfahren an:

Man rührt 50 bis 60 Centigrammen des Präparats mit 6—8 Tropfen Wasser an, setzt 1 Gramm concentrirter Schwefelsäure zu und rührt genau durch einander. Es bildet sich dann das fast unlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd, Gyps und löslicher saurer phosphorsaurer Kalk, wenn das Präparat phosphorsauren Kalk enthielt. Man filtrirt nun und übersättigt das Filtrat schwach mit

Ammoniakliquor, wobei sich das lösliche phosphorsaure Kalksalz wieder in unlöslichen phosphorsauren Kalk verwandelt und ausscheidet, während bei dem reinen Präparat durch den Ammoniakliquor jetzt gar keine Fällung entsteht.

Adriaansz (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1868 p. 25) hat dieses Wismuthpräparat aus 6 verschiedenen Apotheken in Amsterdam auf Arsenik geprüft und diesen auch mehr oder weniger darin gefunden, und ist er daher der Ansicht, dass ein solches arsenikhaltiges Präparat noch weiter verbreitet in Apotheken vorkomme, dass man also, der Vorschrift in der Pharmacopoea Neerlandica zuwider ein nicht gereinigtes Wismuth zur Bereitung desselben verwende.

Die Prüfung auf den Gehalt an Arsenik führt er auf die Weise aus, dass er das Präparat mit kaustischer Natronlauge auskocht, die Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelsäure etwas übersättigt, zur Trockne verdunstet und nun im Marsh'schen Apparate den bekannten Arsenikproben unterwirft.

Schliesslich bemerkt Adriaansz, dass wenn man arsenikfreies Präparat herstellen wollte, es nicht gerade erforderlich sey, das metallische Wismuth dazu vorher zu reinigen, indem man aus der Lösung desselben in Salpetersäure das Arsenik viel einfacher und vollständiger durch etwas Wasser vorabfällen könne.

Aber diese leichte und von ihm als selbst erfunden angerathene Methode reclamirt Haaxmann in einer Notiz dazu mit vollem Rechte für Loos (Jahresb. für 1866 S. 231), indem Derselbe noch hinzufügt, dass Loos auch empfohlen habe, zur Lösung des Wismuths eine von Salzsäure freie Salpetersäure anzuwenden, weil das Präparat sonst einen Gehalt an Wismuthoxychlorid bekomme.

Eben so erinnert auch Huijsman (am angef. O. S. 28) an die Methode von Loos mit dem Bemerken, dass bei ihrer richtigen Ausführung immer ein völlig arsenikfreies Präparat erzielt werde, und dass, da dasselbe von Adriaansz in 6 Apotheken von Amsterdam arsenikhaltig befunden sey, in Folge dessen es auch wohl noch allgemeiner so beschaffen seyn dürfte, entweder weil man das Metall nicht vorher vorschriftsmässig reinige, oder die schöne Methode von Loos nicht kenne oder nicht anwende.

Ausserdem fügt er noch hinzu, dass er das Bismuthum subnitricum mehrere Male in Dosen bis 6 Drachmen habe anwenden sehen, und dass es daher bei so grossen Dosen gewiss nicht gleichgültig sey, ob dieses Präparat arsenikhaltig oder frei von Arsenik wäre.

Stannum. Zinn.

Chloretum stannosum. Nachdem Bolley das *krystallisirte Zinnchlorür* (Zinnsalz) $= SnCl + 2\dot{H}$ schon vor mehreren Jahren (Jahresb. für 1857 S. 114) mit $^1/_3$ seines Gewichts Zinkvitriol verfälscht gefunden hatte, ist es ihm jetzt (Journ. für pract. Chemie CIII, 472) mit fast 17 Procent Bittersalz (wasserfrei berechnet)

offenbar absichtlich versetzt vorgekommen, ungeachtet dasselbe als ganz rein verkauft worden war. Das Salz hatte ein Ansehen wie richtig beschaffen und war mit dem Auge nichts Fremdes darin zu entdecken. Eine Prüfungsweise auf das Bittersalz hat Bolley nicht angegeben und braucht auch wohl nicht hinzugefügt zu werden.

Plumbum. Blei.

Plumbum aceticum. Um den Gehalt an krystallisirtem essigsauren Bleioxyd $=\dot{Pb}\bar{A}+3\dot{H}$ in einer Lösung in Wasser einfach aus dem specifischen Gewichte derselben zu erfahren, hat Oudemans (Zeitschrift für analyt. Chemie VII, 421) die folgende Tabelle ermittelt und mitgetheilt:

Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente
1,0057	1	1,0800	12	1,1641	23
1,0121	2	1,0872	13	1,1724	24
1,0186	3	1,0945	14	1,1808	25
1,0251	4	1,1018	15	1,1894	26
1,0317	5	1,1092	16	1,1981	27
1,0384	6	1,1167	17	1,2069	28
1,0452	7	1,1243	18	1,2158	29
1,0520	8	1,1321	19	1,2248	30
1,0589	9	1,1399	20	1,2339	31
1,0659	10	1,1478	21	1,2432	32
1,0729	11	1,1559	22	1,2525	33

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte sind sämmtlich bei $+14^{\circ}$ C. gemacht worden.

Plumbum tannicum humidum (Cataplasma ad decubitum). Um dieses Mittel gegen Verderben zu schützen, soll man es nach Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 67) nach dem Abfiltriren noch einige Tage auf dem Filtrum stehen lassen, den alsdann steifen Brei in einem mit Deckel versehenen Porcellantopf bringen, darin fest zusammenklopfen und eine Lösung von 6 Centigrammen Quecksilberchlorid in 1 Pfund und 20 bis 25 Grammen Wasser darauf giessen. Hager (Centralhalle IX, 47) hatte dieses Verfahren ohne weitere Bemerkung aufgenommen, dann aber das Unzulässige desselben aufgefasst, und er (am angef. O. S. 52) empfiehlt daher statt desselben die folgende Conservirungsweise:

Man bringt den durch Bleiessig in der Eichenrinden-Abkochung entstandenen und l. a. abfiltrirten, aber noch nicht mit Alkohol versetzten Niederschlag breiförmig in mehrere kleine Töpfchen von Glas oder Porcellan bis zur völligen Anfüllung derselben, überdeckt ihn darin mit einer runden Scheibe von Wachs- oder besser Paraffinpapier aufdrückend in der Art, dass zwischen diesem Papier und dem Brei keine Spur von Luft eingeschlossen bleibt. War diese Ueberdeckung richtig geschehen, so wird man den Brei

selbst noch nach 3 Monaten unverändert finden. Beim Dispensiren wird dann erst der entsprechende Zusatz von Alkohol gemacht.

Man wähle die Grösse der Töpfchen so, dass sie so weit wie möglich nur eine Menge von dem Brei enthalten, welche verordnet zu werden pflegt, weil sich ein darin übrig bleibender Rest so rasch zersetzt, dass er schon nach 3 bis 4 Tagen weggeworfen werden muss.

Hydrargyrum. Quecksilber.

Unguentum Hydrargyri cinereum. In Rücksicht auf die Bereitung der grauen *Quecksilbersalbe* wirft Hager (Centralhalle IX, 140) die Frage auf, wie man sich helfen könne, wenn die vorräthige Salbe bis auf den letzten Rest dispensirt worden wäre, womit die Preussische Pharmacopoe in übrigens völlig tadelloser Weise das Quecksilber zu verreiben vorschreibe? (Ref. ist der Ansicht, dass in einer sorgfältig bewirthschafteten Apotheke etwas der Art gar nicht vorkommen kann oder sollte.) Hager empfiehlt in einem solchen doch wohl möglichen Falle eine Extinction von 18 Theilen Quecksilber mit einer zusammengeschmolzenen Mischung von 1 Theil Cera japonica und 2 Theilen Axungia Porci. Das Tödten des Quecksilbers soll damit bei +30° so rasch von Statten gehen, dass man in 2 bis 3 Stunden 4 bis 5 Pfund Salbe fertig haben kann.

Jodetum hydrargyricum. Hager (Centralhalle IX, 320) berichtet über einen Fall, wo ein Veterinärarzt eine Mischung von *Quecksilberchlorid*, Jod und Schweineschmalz verordnet und verlangt hatte, dass dieselbe nicht weiss, wie sie abgegeben worden war, sondern roth gefärbt seyn müsse, wahrscheinlich weil er darin die Bildung von Quecksilberjodid erwartet haben wird. Da nun aber die Salbe bei einer dadurch veranlassten wiederholten Bereitung stets weiss ausfiel, so sucht dieses Hager dadurch zu erklären, dass das Jod sich mit dem Fett in ein jodhaltiges Substitutionsproduct und in Jodwasserstoff umgesetzt habe, wie solches analog in vielen anderen Fällen stattfinde, z. B. wo man Jod in Mischungen einbringen lasse, welche mit Fetten und flüchtigen Oelen, Benzin etc. schon versetzt seyen oder nachher noch versetzt würden, wobei sich anfangs wohl eine braune Farbe von dem Jod zeige, die sich dann aber je nach den Umständen rascher oder langsamer verliere.

Bei der obigen Mischung kann Hager's Erklärung wohl richtig seyn, aber sie genügt so noch nicht, indem die erzeugte Jodwasserstoffsäure mit dem Quecksilberchlorid wiederum ja Salzsäure und rothes Quecksilberjodid erzeugen müsste. Inzwischen wird hier alles auf die Verhältnisse ankommen, und war hier so viel Jodwasserstoff gebildet, dass sie das Quecksilberjodid auch noch zu einer nicht roth gefärbten Verbindung binden konnte (was sie bekanntlich bis zu einem doppelten Atomgewichte vermag), so konnte die Mischung nicht roth ausfallen.

Cyanetum hydrargyricum. Für die Bereitung des *Quecksilbercyanids* findet Hirschberg in Brooklyn bei New-York (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 435) das Verfahren, nach dem man schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Kaliumeisencyanür behandelt, zu umständlich und wegen des dabei nöthigen Alkohols zu kostspielig, und die Methode durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure (Jahresb. für 1854 S. 120) zu gefährlich, wogegen er nach der alten Methode durch Behandeln von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd ein sehr gutes Resultat erhielt (H. scheint grössere Mengen von dem Cyanquecksilber darzustellen Gelegenheit zu haben), indem er jedoch nicht, wie gewöhnlich vorgeschrieben wird, 1 Theil Berlinerblau und 2 Theile Quecksilberoxyd durch Kochen mit 8 Theilen Wasser sich umsetzen liess (wobei bekanntlich eine gelbe, Eisen- und Quecksilberoxyd-haltige Lösung von Cyanquecksilber erhalten wird, die man dann erst noch von Eisen zu befreien und mit Blausäure zu sättigen hat), sondern gleiche Theile Berlinerblau und Quecksilberoxyd mit Wasser behandelte. Die nach gehöriger Zersetzung abfiltrirte Flüssigkeit war dann farblos und eisenfrei, und gab beim Verdunsten sogleich reines und richtig beschaffenes Cyanquecksilber, von dem etwas mehr als 2 Pfund aus 2 Pfund Quecksilberoxyd und 2 Pfund Berlinerblau durch $1^1/_2$ bis 2stündiges Kochen mit 16 Pfund Wasser erhalten wurden. Wurden auf 4 Theile Berlinerblau 5 Theile Quecksilberoxyd angewandt, so war die erhaltene Lösung von Cyanquecksilber noch eisenhaltig.

Nach der Rechnung hätten aus 2 Pfund Quecksilberoxyd nicht völlig $2^1/_3$ Pfund Cyanquecksilber erhalten werden sollen, zumal Hirschberg's Vorschrift einen grossen Ueberschuss von Berlinerblau einschliesst, indem dieses letztere so viel Cyan enthält, dass 4 Theile davon selbst fast 9 Theile Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber würden verwandeln können. Theorie und Praxis sind aber häufig verschieden, und wenn das angegebene Resultat richtig ist, so wird man wegen der Einfachheit der Darstellung den Verlust an Berlinerblau nicht berücksichtigen.

Mercurius praecipitatus albus. Wie häufig und grob dieses Quecksilberpräparat in England verfälscht vorkommt, zeigt eine Mittheilung von Barnes (Chemic. News 1867 Nr. 408). Zunächst fand er unter 61 Proben aus angesehenen Handlungshäusern allerdings nur 4 verfälscht, aber dann bekam er aus Bristol 4 Proben, wovon nur eine unverfälscht war, während von den übrigen 3 der einen 74,7 Proc. kohlensaures Bleioxyd, der zweiten dagegen 22 Procent Kalk beigemischt waren, und die dritte sich bloss als Bleiweiss erwies. Aus North-Shields bekam er eine Probe, worin er nicht weniger als 94 Procent kohlensauren Kalk fand! — Prüfungen scheinen dort gar nicht üblich zu seyn, da sich solche Verfälschungen ja schon beim Verflüchtigen als Rückstand ergeben.

Argentum. Silber.

Argentum purum. Bei häufiger Gelegenheit, aus Chlorsilber *reines Silber* zu reduciren, hat Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 10) die Unvollkommenheiten und Uebelstände aller dazu bisher angegebenen Methoden in der Art erkannt, dass er zur Ermittelung einer besseren alle Veranlassung hatte, und zwar auf nassem Wege, weil darauf immer nur der geringste Verlust stattfinden und am bequemsten gearbeitet werden könne. Das Ziel scheint er auch wirklich erreicht zu machen, und zwar durch Behandeln einer Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak mit metallischem Zink, welches sich dabei nicht so dem Silber mittheilt, wie solches mit Kupfer der Fall ist (Jahresb. für 1860 S. 129) und wenn ihm auch etwas Zink anhängend bleibt, so ist dieses leicht durch Behandeln mit Salzsäure auszuziehen, was mit Kupfer dadurch nicht gelingt.

Man bringt die Lösung des Chlorsilbers in Ammoniakliquor in eine verschliessbare Flasche und setzt das Zink in immer kleinerem Ueberschuss und in nicht zu kleinen Stücken zu, damit es nach erfolgter Reduction leicht aus dem Silber abgesondert werden kann. Die Reduction erfolgt sofort und, wenn man öfter durchschüttelt, so rasch, dass man binnen 3 Stunden recht gut 1/4 Pfund Chlorsilber reduciren kann, jedoch zeigt sich die Reduction durch einen Ueberschuss von sowohl Zink als auch Ammoniak sehr beschleunigt. Das abgeschiedene Silber zeigt sich anfangs hellgrau oder schmutzigweiss, zuletzt aber dunkel bis fast schwarz. Die Reduction ist beendet, wenn etwas von der Ammoniakflüssigkeit durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Dann lässt man die Ammoniakflüssigkeit abfliessen, wäscht das Silberpulver völlig mit Wasser aus und befreit es von Zinkstückchen dadurch, dass man es durch einen Trichter schlämmt, dessen Röhre so mit Glasstücken gefüllt ist, dass sie das Silberpulver zwischen sich durchgehen lassen, aber nicht die Zinkstücke. Nachdem es dann durch Abgiessen von dem Wasser so weit wie möglich befreit ist, digerirt man es mit concentrirter Salzsäure, um das anhängende Zink auszuziehen, bis es fast ganz weiss geworden ist, wozu es zuweilen, wenn die Salzsäure zu verdünnt ist oder das Silberpulver zu viel Wasser einschliesst, eine zweite Behandlung mit concentrirter Salzsäure erfordern kann. Völlig ausgewaschen ist es dann ganz reines Silber, wiewohl es zuweilen noch ein wenig Chlorsilber enthält, was man aber durch Ammoniakliquor ausziehen kann, um diesen Auszug bei einer neuen Operation mit anzuwenden.

Wenn man will, so kann das Ammoniak auch durch Destillation wieder gewonnen werden, wiewohl darin kein erheblicher Vortheil besteht, wenn man den so billigen käuflichen nicht ganz reinen, aber hierzu völlig anwendbaren Ammoniakliquor gebraucht.

Unzweckmässig ist es, mehr Chlorsilber hinzuzufügen, als sich vor dem Zinkzusatze in dem Ammoniakliquor lösen kann, in der

Meinung, dass es sich in dem Maasse auflösen werde, als Silber aus der Lösung reducirt und abgeschieden würde, wie solches bei der Reduction unter gleichen Umständen mit Kupfer der Fall. Denn hier erfolgt eine Nachlösung nicht eher, als bis alles aufgelöste Chlorsilber reducirt und abgeschieden worden ist und zum Theil auch wohl nur durch das überschüssige Ammoniak, namentlich wenn man keine unpractisch grosse Menge von Wasser zusetzt.

Auf diese Weise kann man auch salpetersaures Silberoxyd mit Zink reduciren, wenn man es in Ammoniakliquor auflöst oder eine Lösung desselben damit versetzt, und es ist dabei selbst möglich, auch vorhandenes Kupfer von dem Silber fern zu halten, indem es durch das Zink viel später als das Silber reducirt wird, namentlich wenn man den Process da unterbricht, wo noch nicht alles Silber reducirt und ausgeschieden worden ist, um nachher das wenige dann noch restirende Silber durch Salzsäure als Chlorsilber auszufällen etc.

Stas (Zeitschrift für analyt. Chemie VI, 425) reinigt Kupfer- und (wie häufig) Platin-haltiges Silber auf die Weise, dass er es in Salpetersäure auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, den Rückstand schmilzt (um vorhandenes salpetersaures Platinoxydul zu zersetzen), in Ammoniakliquor löst, das ungelöst bleibende Platin abfiltrirt, die Lösung bis etwa zu 2 Proc. Silbergehalt verdünnt und mit einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak in angemessener Menge versetzt (der Sicherheit wegen in etwas grösserer Menge als zur Reduction erforderlich ist). Nach 24stündigem ruhigen Stehen findet man etwa $^1/_3$ des Silbers in Gestalt eines glänzend krystallisirten Haufwerks ausgeschieden, und wird nun die durch Kupferoxyd blau gefärbte Flüssigkeit auf $+ 70°$ erhitzt, so scheidet sich der Rest des Silbers sofort metallisch ab. Das Silber wird darauf mit Ammoniak-haltigem Wasser gewaschen etc.

Dass man hinreichend schwefligsaures Ammoniak angewandt und kein Silber mehr in der Lösung gelassen hat, erkennt man daran, dass dieselbe beim Erhitzen ihre blaue Farbe verliert und farblos wird, dadurch dass nach dem Reduciren des Silbers sich auch das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, was mit Ammoniak eine farblose Lösung gibt, und neben dem kein Silber aufgelöst bleiben kann.

Argentum nitricum fusum mitigatum. Ein zweckmässigeres Präparat dieser Art, als welches bekanntlich durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen salpetersaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, soll nach Guyot (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 135) erzielt werden, wenn man 2 Theile *salpetersaures Silberoxyd* mit 1 Theil *salpetersaurem Kali* und 1 Theil *schwefelsaurem Kali* zusammenschmilzt und dann zu Stangen ausgiesst.

Der Vorzug dieser Stangen soll darin bestehen, dass dieselben nicht so leicht zerfliessen, wie mit salpetersaurem Kali allein, und daher nach dem Feuchtwerden keine Flecke und Wunden veranlassen.

Das Schmelzen soll in einem geeigneten Gefäss von Silber oder Platin geschehen, so wie auch die Höllensteinform von demselben Metall verfertigt und, damit die Stangen schön weiss ausfallen, wohl gereinigt worden seyn. Zur bequemen Handhabung der Stangen soll man sie mit einer dünnen Schicht Gutta-Percha in der Art überziehen, dass man sie mit einer schwachen Lösung von Gutta-Percha in Schwefelkohlenstoff überfeuchtet und den letzteren davon wieder abdunsten lässt.

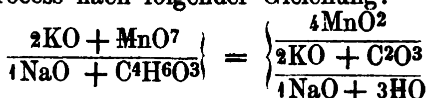
d. Pharmacie organischer Körper.

1. Organische Säuren.

Acidum aceticum und *Acidum aceticum dilutum*. Hoffmann (Archiv der Pharmacie CLXXXV, 250) macht aufmerksam, dass diese beiden Präparate nicht selten brenzlich seyen (d. h. brenzliche Körper enthielten), was leicht übersehen werden könne, da der brenzliche Geruch direct nicht sehr bemerkbar sey, und was bei genauen Revisionen zu Unannehmlichkeiten führen müsse. Bei Photographen in Nordamerika hat er solche Säuren in grosser Menge gesehen, und es ist ihm unbekannt, wo solche bereitet werden (dies ist aber wohl allerwärts möglich, wo man die Präparate nicht sorgfältig genug aus Holzessig gewinnt). Endlich ist er der Meinung, dass beide durch eine nochmalige Rectification chemisch rein herzustellen seyn könnten (wovon aber ein genauer Versuch wahrscheinlich das Gegentheil lehren dürfte).

Lossen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLVIII, 174) hat gefunden, dass die Essigsäure zu Oxalsäure oxydirt wird, wenn man in geeigneter Weise übermangansaures Kali darauf einwirken lässt, wozu er folgende Vorschrift gibt:

Man vermischt 1 Theil essigsaures Natron, 1 Theil Natronhydrat und 2 Theile übermangansaures Kali, löst das Gemisch in Wasser und verdunstet wieder zur Trockne. Die trockne Masse wird dann in der Porcellanschale noch weiter bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher bereits erzeugtes und sich dadurch noch weiter bildendes oxalsaures Kali nicht zu kohlensausem Kali verwandeln kann. Löst man darauf die Masse in Wasser, sättigt die Lösung mit Essigsäure und setzt eine Lösung von Chlorcalcium hinzu, so schlägt sich reichlich oxalsaurer Kalk nieder. Lossen erklärt den Process nach folgender Gleichung:



$$\left.\begin{matrix} 2KO + MnO^7 \\ \hline 1NaO + C^4H^6O^3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 4MnO^2 \\ \hline 2KO + C^2O^3 \\ \hline 1NaO + 3HO \end{matrix}\right.$$

Bei einer zu starken Erhitzung oxydirt das Mangansuperoxyd die Oxalsäure zu Kohlensäure und wird selbst dabei zu Manganoxyd. Für diese Oxydation erscheint der Zusatz von Natronhydrat als ein mechanisches Hülfsmittel, nicht als chemisch dabei wirkend.

Dieselbe Oxydation der Essigsäure ist auch von Berthelot (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. VI, 183) gefunden und beschrieben worden.

Acidum bichloraceticum. Bekanntlich hat Dumas schon vor mehreren Jahren die interessante Entdeckung gemacht, dass man der Essigsäure = $\dot{H} + C^4H^6O^3$ ein Aequivalent Wasserstoff nach dem andern durch je 1 Aequivalent Chlor auswechseln und dadurch


Monochloressigsäure = $\dot{H} + C^4H^4ClO^3$


Bichloressigsäure = $\dot{H} + C^4H^2Cl^2O^3$


Trichloressigsäure = $\dot{H} + C^4Cl^3O^3$

eine Reihe von Substitutions-Producten erhalten kann, in deren letztem Gliede aller Wasserstoff ausgewechselt worden ist, ohne dabei der Essigsäure die Attribute einer Säure zu nehmen, sondern vielmehr zu verstärken in der Art, dass die *Bichloressigsäure* eine sehr ätzende Flüssigkeit ist. Während Dumas' Entdeckung bisher nur ein wissenschaftliches Interesse hatte, hat nun Dr. Urner (Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1868 S. 321 und 327) durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass man von der Bichloressigsäure als Aetzmittel bei Neuroplasmen, Geschwüren und allen abnormen Hautauswüchsen (z. B. Leichdornen) eine ungleich zweckmässigere Anwendung machen kann, wie von Höllenstein, Salpetersäure, Zinkchlorür etc.

Eine allgemeine Anwendung der Bichloressigsäure dürfte daher nicht lange mehr auf sich warten lassen. Die Bereitungsweise derselben ist zwar in jedem Lehrbuche der organischen Chemie zu finden, aber da dieselbe etwas umständlich ist und geübte Laboranten voraussetst, so hat der schweizerische Apothekerverein auf Veranlassung von Flückiger eine Preisaufgabe für die beste Arbeit über „die Chloressigsäure, besonders die Bichloressigsäure und ihre practische Bereitung“ gestellt, welche bis zum 1. August 1869 eingereicht werden muss. Glückliche Bewerber, als welche nur schweizerische Apotheker und schweizerische in ihrer Heimath und anderswo servirende Gehülfen auftreten können, haben eine Remuneration von 150 und eventuell als zweiten Preis von 80 Franken zu erwarten.

Uebrigens verfertigt auch schon Dr. Cl. Marquardt in Bonn diese Chloressigsäure im Grossen, und gibt derselbe sie für eine leichte Handhabung und Anwendung in kleinen Gläschen ab, die mit einem Glasstäbchen versehen und in ein Etuis eingeschlossen sind.

Die von Dr. Urner ausgeführten Versuche mit der Chloressigsäure sind in „Buchner's N. Repertorium XVII, 513 bis 534“ ausführlich mitgetheilt worden.

Acidum formicicum. Für die *Ameisensäure* hatte Hiller vor mehreren Jahren eine Bereitungsweise angegeben, nach welcher

man frische Ameisen mit etwas Alkohol angefeuchtet auspressen, die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigen, zur Trockne abdunsten, das zurückgebliebene ameisensaure Natron durch Umkrystallisiren völlig reinigen und dann mit Schwefelsäure destilliren sollte. Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 502) hat diese Bereitungsweise experimentell geprüft und dabei gefunden, dass sie wohl nur am grünen Arbeitstische erdacht worden sein könne. Dagegen suchte er die Ameisensäure in ziemlich grosser Menge (nämlich mit 8 Pfund Glycerin und 6 Pfund Oxalsäure) nach der Methode von Berthelot & Lourin (Jahresb. für 1865 S. 139) hervorzubringen, und er hat dabei ein vortreffliches und in so fern sehr vortheilhaftes Resultat bekommen, als das Glycerin zu neuen Darstellungen immer wieder brauchbar erhalten wird. In dem erwähnten Jahresberichte habe ich das Verfahren ganz speciell referirt.

Die *Ameisensäure* wird ferner, wie Chapmann (Zeitschrift für analyt. Chemie VII, 129) nachgewiesen hat, durch Chromsäure vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt, wodurch sie sich von allen anderen Gliedern der Essigsäure-Reihe unterscheidet, indem dieselben einer solchen Oxydation starken Widerstand leisten.

Acidum valerianicum. Bei der Bereitung der *Valeriansäure* aus Fuselöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure etc. (Jahresb. für 1853 S. 105) ist die Erzeugung von Essigsäure und auch etwas Ameisensäure allerdings schon beobachtet worden, aber die Quantität dieser Nebenproducte war dabei noch niemals bestimmt worden. Die Bestimmung der Essigsäure hat nun Sticht in Brooklyn bei New-York (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 436) ausgeführt. Derselbe bearbeitete in der bekannten Weise auf einmal 400 Pfund gereinigtes Fuselöl, und er bekam davon schliesslich etwas mehr als 200 Pfund Valeriansäure = $\dot{H}\bar{V}l$ (oder ungefähr halb so viel wie angewandtes Fuselöl) und + 12,5 Pfund Essigsäure = $\dot{H}\bar{A}$ (also etwas mehr wie 3 Procent vom Gewicht des angewandten Fuselöls).

Diese Menge von Essigsäure ist nicht so unbedeutend. Auf *völlige* Genauigkeit macht Sticht keinen Anspruch, so wie derselbe auch die Entstehung der Essigsäure zu erklären nicht versucht hat.

Was die so künstlich aus Fuselöl erzielte Valeriansäure anbetrifft, so hat man bekanntlich in der Meinung, dass sie möglicherweise eine isomerische Modification von der natürlich in der Valeriana erzeugten Säure seyn und daher nicht dieselben medicinischen Wirkungen, wie diese, besitzen könne, fortwährend gegen die häufige Verwendung derselben (Jahresb. für 1866 S. 220) zu medicinischen Präparaten protestirt, ohne thatsächlich diese Ansicht begründen zu können. Veranlasst durch diese so häufig ausgesprochene Ansicht hat nun Stalmann (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVII, 129) auf Anregung von Kolbe die Valerian-

säure aus der Baldrianwurzel und aus Fuselöl nach bekannten Methoden dargestellt, um sie in ihren chemischen Verhältnissen mit einander zu vergleichen. Das darüber bis jetzt erzielte Resultat besteht nun darin, dass beide Säuren, wenn rein hergestellt, nicht allein eine völlig gleiche elementare Zusammensetzung, sondern auch eine solche Uebereinstimmung in ihren Attributen besitzen, dass es ihm bis dahin nur gelang, in dem Barytsalz von beiden Säuren eine Differenz aufzufinden; denn während dasselbe mit der *natürlichen* Valeriansäure leicht in grossen Blättern krystallisirt erhalten werden konnte, die nach der Formel $\dot{B}a + C^{10}H^{18}O^{3} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt waren, konnte das Barytsalz mit der aus Fuselöl künstlich bereiteten Valeriansäure in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden.

Diese Differenz ist auch schon 1840 von Dumas (Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, 148) beobachtet worden, und hat daher 1843 auch wohl L. Bonaparte (Journal für pract. Chemie XXX, 310) die künstliche Valeriansäure zu dem Barytsalz angewandt, welches nicht krystallisiren wollte. Diese Angaben sind daher bisher unbeachtet geblieben.

Diese Differenz betrachtet Stalmann, offenbar mit vollem Fug, als hinreichend zur Begründung der Annahme, dass die künstliche Valeriansäure eine isomerische Modification von der natürlichen Säure sey.

Aber dann haben wir auch ein volles Recht zu verlangen, dass die medicinischen Präparate nur mit der natürlichen Valeriansäure bereitet werden, wie solches bei ihrer Einführung als Heilmittel der Fall war, zumal auch noch kein Beleg dafür vorliegt, dass die mit der künstlichen Säure hergestellten Präparate dieselbe medicinische Bedeutung haben, und es bekanntlich ausserdem sehr schwer hält, die künstliche Valeriansäure völlig frei von Fuselöl und anderen unangenehm riechenden Derivaten davon, sowie nach Sticht im Vorhergehenden von Essigsäure und Ameisensäure zu erzielen.

Zur Unterscheidung beider Säuren werden wir also die Bereitung des Barytsalzes gut verwenden können, wozu die Säure aus zu prüfenden Salzen (z. B. Zincum valerianicum) mit Schwefelsäure abdestillirt werden muss, ähnlich wie wenn eine Substitution der Valeriansäure durch Buttersäure (Jahresb. für 1846 S. 90) nachweisen will.

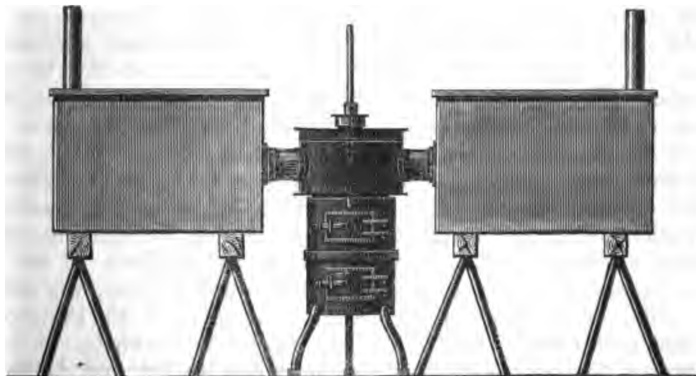
Inzwischen existiren vom Amyl-Alkohol 2 isomerische Modificationen (Jahresb. für 1863 S. 159 und 165), welche, wie Pedler (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVII, 243) gezeigt hat, bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure etc. zwei entsprechend iso- oder metamerisch verschiedene Valeriansäuren liefern, wovon die eine z. B. bei +175° siedet und kein Rotationsvermögen besitzt, während die andere bei +170° siedet und um 43° nach rechts rotirt, wiewohl beide den widrigen sogenannten Baldrian-Geruch und Geschmack hatten. Salze und namentlich das Barytsalz hat Pedler von beiden Säuren nicht dargestellt, so dass wir also noch nicht darüber entscheiden können, ob

nicht wenigstens die eine derselben mit der natürlichen Valeriansäure völlig übereinstimmend sey, oder ob wir es möglicherweise mit gar 3 isomerischen Formen derselben zu thun haben, zwei künstlichen und einer natürlichen.

Stalmann fand, dass die natürliche Valeriansäure bei +175° und die künstliche bei +174°,6 siedete. Durch den Siedepunkt kann also bis auf Weiteres auch nichts entschieden werden.

Acidum benzoicum. Seitdem in neuester Zeit von Aerzten und Pharmacopoeen wieder fast ausschliesslich nur die aus der Benzoe direct durch Sublimation gewonnene *Benzoesäure* für den Arzneigebrauch verlangt worden ist, zeigte sich zugleich auch das Bedürfniss, einen Apparat zu erfinden und zu erproben, womit die Operation leichter und vortheilhafter ausgeführt werden konnte, als wie mit allen früher dazu angegebenen Vorrichtungen, und welcher nicht die Schwierigkeiten und Mängel darbiete, die ich in den Jahresberichten für 1847, 1850, 1851, 1858 und 1866 über die von Mohr, Bohm, Wittstock und Brauns empfohlenen Apparate bemerkt habe. Diesen Apparaten hat nun Rump (in einer Beilage zu der Preisliste über Drogueriewaaren etc. vom 1. Januar 1868 von Rump & Lehners in Hannover) wiederum einen neuen angeschlossen, welcher alle bisherigen in jeder Beziehung zu übertreffen strebt, sowohl für die Sublimation einer sogleich weissen Benzoesäure aus der Benzoe, als auch für die reinigende Sublimirung einer daraus in anderer Art, namentlich mit Kalk etc., hergestellten und für den Handel noch nicht genügend reinen und weissen Renzoesäure. Veranlasst wurde die Erfindung und Approbirung dieser neuen Construction durch die vielleicht nicht unbegründete Annahme, dass wohl die meiste aus Fabriken in den Handel gesetzte Bensoesäure nicht aus der Benzoe (S. 64) gewonnen seyn dürfte, und daher durch das sehr löbliche Streben, sie selbst daraus nach Vorschrift darzustellen, um die Kunden mit tadelloser Säure versorgen zu können.

Für diesen Apparat gibt nun Rump im Folgenden eine Zeichnung, Beschreibung und Gebrauchsweise:



Ein runder Kessel aus Eisenblech gepfalzt und genietet, daher weder luft- noch wasserdicht gearbeitet, von 18 Zoll Durchmesser und 12 Zoll Höhe, mit flachem Boden, gerader Wandung, mit einem übergreifenden Deckel verschliessbar, an zwei gegenüber liegenden Seiten mit einem 6 Zoll weiten und 6 Zoll langen Rohr versehen. In dem Deckel oben eine 4 Zoll weite und mit einem Rande versehene Oeffnung, auf die eine Kappe von Eisenblech gestülpt wird, die ihrerseits mit einem Tubus versehen ist zur Aufnahme eines durchbohrten Korks, um ein Thermometer einzusetzen, der 3—4 Zoll in dem Apparate hinabragt, zur Beobachtung und Regulirung der Sublimation. An diesen Apparat schliessen sich, einander entgegen gesetzt, zwei länglich 4eckige, 3 Fuss 8 Zoll lange und 2 Fuss 3 Zoll breite Kasten von dünnem Holz zur Aufnahme der sich sublimirenden Säure, für welchen Zweck sie inwendig mit Papier ausgeklebt und zum Verschliessen mit einem Pfalzdeckel versehen worden sind. In der Mitte der einen Schmalseite ist ein 6 Zoll weites rundes Loch ausgeschnitten und vor dasselbe ein eben so weites, 3 Zoll langes Rohr angenagelt, um die beiden genau einpassenden Rohre des Blech-Kessels hineinzuschieben. Am entgegengesetzten Ende der beiden Kasten befindet sich oben in dem Pfalzdeckel eine 4 Zoll weite Oeffnung, um in dieselbe ein 1 Fuss langes Rohr von Pappe einzustecken, dessen obere Mündung mit einer Papierdüte überlegt wird.

Um nun mit dem so vorgerichteten Apparat zu operiren, ist eine Verkittung der Fugen weder zweckmässig noch erforderlich, wenn die Juncturen nur gut an- und einschliessen. Man stellt ihn so auf, dass der Blechkessel zum Erhitzen auf einem Windofen ruht, bringt auf den Boden des Kessels etwas Sand, setzt zur Aufnahme einer unreinen Benzoesäure eine Schale von glasirter Töpferwaare darauf (Eisen wird von Benzoesäure angegriffen und dadurch die Ausbeute an derselben vermindert), verschliesst den Kessel mit seinem überfallenden Deckel und die Oeffnung in der Mitte desselben mit ihrer das Thermometer enthaltenden Kappe und erhitzt auf + 100° oder etwas darüber. Nun bringt man durch die abgehobene Kappe die Benzoesäure (am besten zu 1/2 Pfund, wenn der Apparat die oben angeführten Dimensionen hat) auf die eingesetzte Schale, und erhitzt nach wieder aufgesetzter Kappe stärker, bis das Thermometer darin auf + 220 bis 240° gestiegen ist, bei welcher Temperatur die Sublimation so regelmässig und rasch verläuft, dass man nach 40 Minuten schon wieder 1/2 Pfund Säure einbringen und in dieser Weise immer weiter fortfahren kann, wenn man von vorn herein auch den überfallenden Deckel des Kessels mit glühenden Kohlen belegt erhält, damit die Säure sich nicht unter demselben und in den Verbindungsrohren condensiren, sondern gasförmig durch die Seitenröhren in die hölzernen Kasten zur Verdichtung getrieben werden kann, wie solches sehr schöu zu beobachten ist, wenn man einmal die Pfalzdeckel von den hölzernen Kasten auf einige Augenblicke abhebt. In Folge der beiden einander gegenüber angebrachten Kasten und der unter-

lassenen Verkittung der Fugen kann keine Spannung in dem Apparate eintreten, und da durch die Verdichtung der gasförmigen Säure in den hölzernen Kasten ein luftverdünnter Raum entsteht, so kann auch wegen der zurückdrückend wirkenden Luft keine Säure entweichen, ein Verlust an derselben also nicht stattfinden.

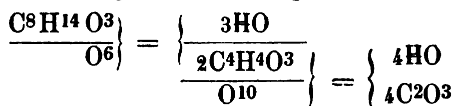
Für die directe Absublimation der Benzoesäure aus Benzoeharz verfährt man ganz ähnlich, nur kann man zur Aufnahme desselben in den Blechkessel auch einen flachen *eisernen* Topf stellen und diesen dann mit der Benzoe ganz anfüllen. Die Sublimation daraus erfolgt vollständig schon bei + 140°, in Folge dessen auch kein Verlust an Säure durch zerstörende Ueberhitzung derselben stattfindet, so dass man aus dem Harz mit diesem Apparate mehr Säure erhalten wird, wie selbst nach der besten Methode auf nassem Wege, weil auch das ätherische Oel des Benzoeharzes mit hinein gelangt.

Es ist klar, dass der Apparat in allen seinen Dimensionen gleichmässig sowohl für grössere Mengen erweitert, als auch für geringere Mengen in Apotheken verkleinert hergestellt werden kann, und dass er sich auch zu Sublimationen von noch anderen Körpern zweckmässig wird verwenden lassen, wie z. B. von Jod, für welches derselbe natürlich nicht aus Eisenblech, sondern aus gebranntem Thon verfertigt werden müsste.

Bei der Erfindung und Erprobung dieses Apparats ist auch der Bergcommissair und Rathsapotheker Prollius in Hannover betheiligt gewesen und sind die prüfenden Versuche, bei denen sich die erwähnten Leistungen herausstellten, in dessen Laboratorium ausgeführt worden, worin mithin eine weitere Garantie für die Angaben darüber vorliegt.

Schliesslich ist es wohl selbstverständlich, dass die mit dem beschriebenen Apparate hergestellte und im Aeusseren schön aussehende Benzoesäure nur dann auch im Uebrigen für zulässig erklärt werden kann, wenn die käufliche Säure aus zimmetsäurefreiem Benzoeharz dargestellt worden war, oder wenn man für die directe Sublimation ein von Zimmetsäure völlig freies Benzoeharz auswählt.

Acidum succinicum = $\dot{H} + C^4H^4O^3$. Berthelot (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. VI, 184) hat gefunden, dass die *Bernsteinsäure* aus der Buttersäure = $\dot{H} + C^8H^{14}O^3$ hervorgebracht werden kann, wenn man übermangansaures Kali darauf oxydirend wirken lässt, dass aber die Bernsteinsäure, wenn sich der oxydirende Einfluss auch auf sie weiter erstreckt, wiederum in Oxalsäure übergeht, wie folgende Gleichung ausweist:

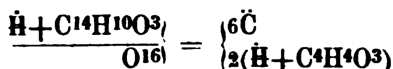


$$\left.\frac{C^8H^{14}O^3}{O^6}\right\} = \left\{\begin{array}{c} 3HO \\ \hline 2C^4H^4O^3 \\ \hline O^{10} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 4HO \\ 4C^2O^3 \end{array}\right.$$

Dass die Oxalsäure durch denselben oxydirenden Einfluss

leicht weiter in Kohlensäure übergeht, ist längst bekannt. Ebenso ist es schon lange bekannt, dass die Buttersäure und andere Fette auch durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt werden, aber die Salpetersäure kann diese nicht, wie die Uebermangansäure, weiter zu Oxalsäure etc. oxydiren.

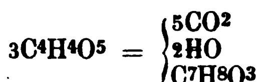
Weisner & Shepard (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 177) haben gezeigt, dass sich auch Benzoesäure durch Oxydation in Bernsteinsäure verwandeln lässt, nach der Gleichung



wenn man nämlich die Benzoesäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure kocht, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd erzeugt und der von dem Superoxyd abtretende Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Man findet dann die Bernsteinsäure in der Flüssigkeit, aber niemals in der theoretischen Menge, weil auch sie nach ihrer Bildung durch jenen Sauerstoff weiter oxydirt wird, und am meisten findet man davon in der Flüssigkeit, wenn noch nicht alle Benzoesäure verwandelt worden ist. Die Entdeckung ist daher nur wissenschaftlich interessant.

Acidum tartaricum. Den beim allmäligen und vorsichtigen Erhitzen bis schliesslich auf + 300° sich erzeugenden Verwandlungsproducten der *Weinsäure*, wie sie im Jahresberichte für 1854 S. 126 nach Völckel referirt worden sind, haben Wislicenus und Stadnicki (Annal. der Chem. und Pharm. CXLVI, 309) noch ein neu entdecktes hinzugefügt, welches sie

Pyrotritarsäure nennen, nach der Formel $C^7H^8O^3$ zusammengesetzt fanden, und dessen Bildung die Verfasser nach folgender Gleichung



erklären, zufolge welcher 3 Atome Weinsäure in 5 Atome Kohlensäure, 2 Atome Wasser und 1 Atom der neuen Säure zerfallen. Die ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen gibt der Formel gerade kein wahrscheinliches Ansehen, und bestreben sich die Verff. derselben ein rationelles Ansehen zu geben, wobei sie schliesslich zu der Ansicht gelangen, dass sie bis auf Weiteres den sogenannten Ketonsäuren anzureihen seyn dürfte. Indem ich wegen dieser, der Pharmacie fern liegenden theoretischen Speculationen auf die Abhandlung verweise, will ich daraus hervorheben, was hierher gehört, da die neue Säure auch ein gewöhnlicher, in der Menge sehr wechselnder Bestandtheile des officinellen

Liquor pyro-tartaricus seyn wird, wenn man ihn darin auch noch nicht gesucht und gefunden hat.

Die Entdeckung dieser Säure wurde dadurch veranlasst, dass die

Verff. aus der Fabrik von Henner & C. in Wyl ein hellbraunes öliges Liquidum zur Prüfung zugesandt bekamen, welches bei einer beabsichtigten Darstellung von Brenztraubensäure als Hauptdestillationsproduct erhalten worden war. Dieses ölige Liquidum war vollständig von nadelförmigen Krystallen durchwachsen und ergaben sich diese bei der genaueren Prüfung als die neue Säure.

Versuche über die Selbsterzielung wiesen aus, dass diese neue Säure bei jeder trocknen Destillation der Weinsäure gebildet wird, am reichlichsten, wenn man die Destillation derselben rasch vor sich gehen lässt, während sowohl bei sehr langsamer, als auch bei einer zu rasch und stark gesteigerten Erhitzung nur wenig davon erzeugt wird. Auch im glücklichsten Falle ist die Ausbeute an derselben nur so gering, dass sie 1,2 Promille von der angewandten Weinsäure beträgt.

Um die neue Säure aus dem Gesammtdestillat von der Weinsäure zu isoliren, sammelt man davon den Theil, welcher zwischen + 120 und 180° übergeht und unterwirft diesen Theil einer oft wiederholten fractionirten Rectification, wobei man nach und nach zwischen + 160 und 170° fast reine Brenztraubensäure und eine Reihe von an derselben ärmeren Fractionen zwischen + 180 und 210° erhält, welche theilweise schon beim Erkalten nadelförmige Krystalle absetzen. Diese Fractionen mischen sich nicht vollständig mit kaltem Wasser, lösen sich aber beim Erhitzen darin auf bis auf etwas brenzliches Oel, was man noch heiss durch ein genässtes Filtrum davon abfiltrirt. Beim Erkalten schiesst dann die neue Säure in sehr dünnen und gelblichen Nadeln daraus an, die durch Auflösen in heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisirenlassen rein und weiss erhalten werden.

Die Mutterlaugen von der Pyrotritarsäure liefern beim Verdunsten sehr viele Brenzweinsäure.

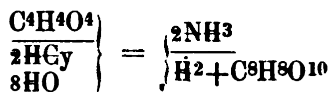
Die reine Pyrotritarsäure bildet dünne, farblose und sehr glänzende Nadeln, die so schwer im Wasser löslich sind, dass ein Theil derselben 400 Theile Wasser in der Siedhitze und in der Kälte noch viel mehr davon zur Auflösung bedarf. Dagegen lösen sie sich sehr leicht in Alkohol und in Aether, und aus dem letzteren schiessen sie bei freiwilliger Verdunstung in kurzen dicken Säulen an. Die Lösungen reagiren bestimmt sauer. Die Krystalle schmelzen bei +134°,5 und sublimiren sich schon etwas unter dieser Temperatur zu feinen Nadeln, so wie sie auch schon beim Destilliren ihrer Lösung mit den Wasserdämpfen übergeht.

Ihre Salze mit Alkalien sind im Wasser leicht löslich und werden dieselben auch nicht durch die Salze von Baryt, Strontian und Kalk gefällt, wogegen dieselben mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag geben, der sich nicht im Wasser löst, aber darin liegend allmälig krystallinisch wird.

Kämmerer (Annal. der Chemie und Pharmacie CXLVIII, 328) hat gefunden, dass wenn man weinsaures Silberoxyd mit

Wasser kocht, die Weinsäure nur langsam und zwar mit Entwickelung von Kohlensäure zersetzt wird. Die übrigen Producte des zersetzten Theils der Weinsäure sind noch nicht erkannt worden.

Acidum racemicum. Die *Traubensäure* (Jahrb. für 1860, S. 135) kann, wie Strecker (Zeitschrift für Chemie. N. F. IV, 216) gefunden hat, ausser auf die bereits bekannten Weisen künstlich auch erzeugt werden, wenn man Glyoxal (Jahrb. für 1857 S. 162) = $C^2H^2O^2$ oder vielmehr = $C^4H^4O^4$ in Wasser löst, die Lösung reichlich mit Blausäure und zur Mitwirkung mit etwas Salzsäure vermischt und kocht. Die Erzeugung erfolgt nach der Gleichung



auf die Weise, dass sich das Glyoxal mit 2 Atomen Blausäure und 8 Atomen Wasser in 2 Atome Ammoniak und 1 Atom Traubensäure, also in 2 Atome traubensaures Ammoniumoxyd umsetzt. Ob sich die so erzeugte Traubensäure auch in Rechts- und Linksweinsäure spalten lässt, ist nicht untersucht worden.

Acidum citricum. Die im vorigen Jahresberichte S. 273 nach Shapmann & Smith mitgetheilte Unterscheidung und wechselseitige Prüfung von *Citronensäure* und *Weinsäure* von und auf einander erklärt T. in H. (Hager's Pharmaceut. Centralhalle IX, 197) für gut, aber nicht genügend, um geringe Verfälschungen der Citronensäure mit Weinsäure nachzuweisen. Auch T. in H. hat beide Säuren häufig bleihaltig gefunden.

Eine andere Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure ist von Blacher (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIII, 443) empfohlen worden, welche sich darauf gründet, dass citronensaure Magnesia in Wasser löslich ist, dagegen die weinsaure Magnesia nicht. Löst man daher Magnesia alba in der Lösung von der verdächtigen Citronensäure auf, so erzeugt sich dabei die ungelöst bleibende weinsaure Magnesia, wenn Weinsäure darin vorhanden war, aber nur dann, wenn diese 25 Proc. von der Citronensäure beträgt und wenn man die Lösung einige Minuten lang kocht. Will man kleinere Beimischungen auffinden, so muss die Prüfung in folgender Weise angestellt werden:

Man übergiesst 2 Grammen Citronensäure und 1 Gramm gewöhnliche Magnesia carbonica mit 20 Grammen Wasser und erhitzt zur Beschleunigung der Reaction 2 Minuten zum Sieden. Erfolgt nun eine Abscheidung, so betrifft sie weinsaure Talkerde und die Citronensäure ist stark mit Weinsäure verfälscht. Bleibt aber die Lösung klar, so taucht man das Gefäss zur Abkühlung in kaltes Wasser und fügt nach völligem Erkalten 60 Grammen eines 90procentigen Alkohols hinzu und schüttelt damit gut durch und stellt ruhig: bleibt die Flüssigkeit auch nun klar, so ist keine Weinsäure vorhanden, anderen Falls sie sich mehr oder weniger

trübt durch weinsaure Talkerde, selbst wenn die Weinsäure auch nur in sehr geringfügiger Menge vorhanden ist.

Succus Citri. Der *Citronensaft* ist von Stoddart (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ses. X, 203) mit eben so wichtigen als interessanten Resultaten pharmaceutisch-chemisch studirt worden. Für diese Untersuchung entnahm er aus 6 verschiedenen Kaufläden eine genügende Anzahl von Citronen, um damit die Verhältnisse derselben an und für sich und ihres Safts *vergleichend* zu erforschen, und zwar am 25. Febr. 1868.

Zunächst presste er aus allemal 8 Stück der 6 verschiedenen Citronenarten den Saft aus und prüfte denselben auf seinen Gehalt an krystallisirter Citronensäure ($\dot{H} + C^4H^4O^4 = 837,92$) und auf sein spec. Gewicht. Dabei bekam er aus allemal 8 Citronen einer jeden Art im Durchschnitt 7 Ounces (1 = 28,348 Grammen) fertigen Saft, aus je 1 Citrone mithin durchschnittlich 24,8 Grammen Saft. Von allen 6 Citronensaft-Arten bestimmte er nun das *specif. Gewicht* (a), den Procent-Gehalt an krystallisirter *Citronensäure* (b), an *Gummi* und *Zucker* (c) und an unorganischen *Salzen* (d) und damit auch an *Wasser* (e); die Resultate waren:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Nr. 1	1,043	9,805	0,789	0,590	88,816
2	1,040	9,154	0,546	0,269	90,031
3	1,042	9,540	0,692	0,544	89,224
4	1,040	8,920	0,676	0,507	89,897
5	1,045	10,194	0,840	0,596	88,370
6	1,045	10,720	0,831	0,624	87,825
Mittel	1,043	9,72	0,73	0,52	89,03.

Ich habe hier und auch nachher die von Stoddart nach englischen Ounces und Grains aufgestellten Zahlen auf Procente berechnet, um einen einfacheren Gebrauch davon in der Praxis machen zu können.

Man kann also annehmen, dass das specif. Gewicht eines echten Citronensafts nahe um die Zahl 1,043 schwanken muss, dass der Gehalt an krystallisirter Citronensäure in dem Saft durchschnittlich 9,72 Proc. beträgt (für 1 Unze oder 30 Grammen mithin 2,8 Grammen) und dass jede Citrone im Durchschnitt 24,8 Grammen Saft (mit 2,41 Grammen krystallisirter Citronensäure) liefert.

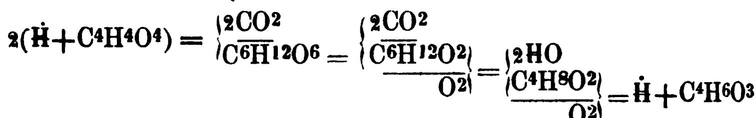
Von denselben 6 Citronenarten hatte Stoddart eine Parthie bis zum Ende Mai (mithin 3 Monate lang) aufbewahrt, und als er nun mit je 8 derselben eine gleiche Bestimmung ihres Safts und dessen Bestandtheilen vornahm, bekam er daraus noch dieselbe Menge von Saft, wie am 25. Februar, und im Uebrigen die folgenden Resultate:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Nr. 1 =	1,041 —	9,350 —	0,990 —	0,590 —	89,070
2 =	1,039 —	9,063 —	0,601 —	0,270 —	90,066
3 =	1,040 —	9,065 —	1,030 —	0,544 —	89,316
4 =	1,038 —	8,315 —	0,972 —	0,507 —	90,206
5 =	1,044 —	10,041 —	0,896 —	0,596 —	88,467
6 =	1,044 —	10,461 —	0,624 —	0,624 —	87,900
Mittel =	1,041 —	9,38 —	0,92 —	0,52 —	89,18

In den 3 Monaten hatte sich der Saft in den Citronen somit kaum verändert, sowohl im specif. Gewicht als auch in Rücksicht auf die Bestandtheile, bei welchen letzteren man nur eine geringe Verminderung der Citronensäure und eine entsprechende Zunahme an Zucker bemerkt.

Als Stoddart aber dann im July, also etwa 5 bis 6 Wochen später und nach dem Eintritt des Sommers den Rest der 6 Citronenarten in gleicher Weise wie vorher untersuchte, bekam er eben so überraschende als für die Praxis höchst wichtige Resultate. Der daraus abgepresste Saft hatte nur noch 1,027 specif. Gewicht, die Citronensäure war darin verschwunden und durch Essigsäure ersetzt!!

Dieses unerwartete Resultat sucht nun Stoddart mit der Annahme zu erklären, dass in den Citronen ein stickstoffhaltiger Fermentstoff vorkomme, durch dessen Einfluss die Citronensäure in *Traubenzucker* und Kohlensäure, der Traubenzucker wiederum in *Alkohol* und Kohlensäure und der Alkohol endlich in Essigsäure verwandelt werde, welche auf einander folgende Processe er in folgender Weise formulirt:



$$2(\dot{H}+C^4H^4O^4) = \begin{cases}2CO^2\\ C^6H^{12}O^6\end{cases} = \begin{cases}2CO^2\\ \begin{cases}C^6H^{12}O^2\\ O^2\end{cases}\end{cases} = \begin{cases}2HO\\ \begin{cases}C^4H^8O^2\\ O^2\end{cases}\end{cases} = \dot{H}+C^4H^6O^3$$

Die Möglichkeit dieser Verwandlung kann wohl nicht in Abrede gestellt werden, aber die Erzeugung der Essigsäure aus Citronensäure scheint doch auch noch auf eine andere Weise erklärt werden zu können. Wir wissen nämlich schon lange durch Gay-Lussac, dass sich die Citronensäure, wenn man sie mit Kalihydrat zusammenschmilzt, ganz einfach nach



$$3C^4H^4O^4 = \begin{cases}2C^2O^3\\ 2C^4H^6O^3\end{cases}$$

in Essigsäure und Oxalsäure spaltet, und dass ein mit Kalihydrat übersättigter Citronensaft schon beim kalten Stehen nach einigen Tagen bestimmte Reactionen auf Oxalsäure gibt. Man kann also auch annehmen, dass das, was hier das Kali verrichtet, in dem natürlichen Saft der stickstoffhaltige Fermentstoff ausübt, dessen Einfluss dann auch die Oxalsäure weiter mit Sauerstoff in Kohlensäure, wenn solche wirklich dabei entsteht, überführt, zumal Stoddart die vorhergehende und hier etwas gezwungen aussehende Erzeugung von Traubenzucker aus Citronensäure und darauf der von

Alkohol aus Traubenzucker nicht factisch erwiesen hat. Derselbe erwähnt zwar nachträglich jene einfache Spaltung in Oxalsäure und Essigsäure nach einer Mittheilung von Davis, die ihm bis dahin noch unbekannt war, aber nur kurz und er wendet sie nicht auf die Erklärung der von ihm beobachteten Verwandlung der Citronensäure zu Essigsäure in den Citronen an, sondern er erblickt in seiner Erklärungsweise vielmehr eine neue Erzeugungsweise von Traubenzucker in reifenden Früchten, und bringt für dieselbe keinen anderen Beleg vor, als die oben schon erwähnte geringe Zunahme des Zuckers, welche in den 3 ersten Monaten der Aufbewahrung der Citronen ziemlich der gefundenen Abnahme der Citronensäure in dem Saft entspricht, und dass der Citronensaft, wenn man ihn in einem Gefässe mit 2schenklichem und in Kalkwasser tauchenden Gasrohr ruhig stellt, ein Gas entwickelt, was in dem letzteren kohlensauren Kalk abscheidet. — Ueber den frisch ausgepresstnn Citronensaft führt Stoddart dann noch Folgendes an:

Derselbe ist dünnflüssig, blassgelblich, milchig, hat 1,040 bis 1,045 specif. Gewicht und enthält 8,9 bis 10,5 Procent krystallisirter Citronensäure. Wird jenes specif. Gewicht oder dieser Gehalt an Citronensäure geringer befunden, so hat man den Saft zu lange aufbewahrt oder aus zu alten Citronen bereitet.

In den Citronen eingeschlossen bleibt der Saft nicht so lange unverändert, wie daraus abgepresst, und es kann der Saft unter richtigen Umständen, namentlich wenn man ihn mit etwas Alkohol versetzt, jahrelang aufbewahrt werden, ohne dass sich die Citronensäure darin vermindert, und schreibt Stoddart jene raschere Verwandlung in den Citronen einem, hauptsächlich in dem weissen Parenchym des Fruchtgehäuses vorkommenden organischen Fermentstoff zu.

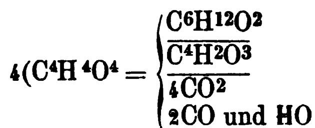
Der Saft weist durch die Trommer'sche und Fehling'sche Kupfer-Flüssigkeit bestimmt den Gehalt an Traubenzucker und durch einen schlammigen Niederschlag mit Bleizucker den an Gummi aus. Dagegen gibt er mit Chlorbarium, salpetersaurem und essigsaurem Kali und Chlorcalcium keinen Niederschlag, woraus die Abwesenheit von Schwefelsäure, Weinsäure und Oxalsäure folgt.

Der frisch gepresste Saft riecht aromatisch, aber schon in wenig Tagen bekommt er den Geruch nach Schimmel, welchen der käufliche Saft immer besitzt. Der aromatische Geruch des frischen Safts ist ganz eigenthümlich und von künstlichen Mischungen, zu denen man wohl das bei der Destillation des Rosenöls gewonnene Wasser verwendet, wesentlich verschieden.

Der Saft von Limetten (Limes) riecht zwar viel angenehmer, ist aber ärmer an Saft und an Citronensäure, wie der aus Limonen. Aus 12 Limetten bekam Stoddart nur $5\frac{1}{2}$ Ounces Saft, welcher 1,037 specif. Gewicht hatte, und nur 7,36 Proc. Citronensäure enthielt.

Kalilauge färbt den Saft eigenthümlich dunkler und ungefähr so, wie sich bekanntlich diabetischer Harn dadurch färbt.

Eigenthümlich und für den echten Citronensaft unverkennbar charakteristisch verhält sich derselbe beim Verdunsten, indem es nämlich unmöglich ist, den Saft zur Trockne zu verdunsten, ohne dass er sich nicht unter eigenthümlichen Erscheinungen und Erzeugung interessanter Producte zersetzt. Beim vorsichtigen Verdunsten bekommt man nämlich ein braunes Extract, welches sowohl im Ansehen als auch im Geruch und Geschmack so eigenthümlich auftritt, dass man durch Auffassung dieser Attribute sofort sagen kann, ob der Saft echt oder falsch war, und welches im ausgetrockneten Zustande 6,17 Proc. von dem Saft beträgt. Wird dieses Extract dann etwas stärker erhitzt, so erfährt es eine totale Zersetzung, und es verkohlt sich unter Entwickelung von Aceton, Aconitsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, in welche 5 Producte die Citronensäure nach Stoddart zufolge der Gleichung



$$4(C^4H^4O^4 = \begin{cases} C^6H^{12}O^2 \\ C^4H^2O^3 \\ 4CO^2 \\ 2CO \text{ und } HO \end{cases}$$

gerade auf zerfallen soll, und beruht nach ihm die leichte Veränderlichkeit insbesondere mit auf den Gehalt an Gummi und Zucker.

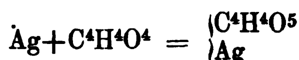
Endlich so hat Stoddart 20 Proben von Citronensaft des Handels untersucht und davon nur 5 echt, die übrigen 15 aber als falsch oder verfälscht befunden mit Schwefelsäure, Wasser, Rohrzucker, Weinsäure etc.

Diese Arbeit hat unsere Kenntnisse von dem Citronensaft sehr schön aufgeklärt, so dass sie wohl kaum noch etwas anderes Wesentliches zu wünschen übrig lässt, als eine noch gründlichere Erforschung des Processes, durch welchen die Citronensäure in Essigsäure übergeführt wird.

Citronensaure Salze. Durch Darstellung, Characterisirung und Analyse der Salze von *Citronensäure* mit *Natron*, *Kalk*, *Baryt*, *Strontian*, *Kupferoxyd*, *Bleioxyd*, *Zinkoxyd*, *Cadmiumoxyd*, *Magnesia*, *Manganoxydul* und *Silberoxyd* hat endlich Kämmerer (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVIII, 294—325) einen wichtigen Beitrag zu unseren Kenntnissen von der Citronensäure geliefert, der aber so ganz in das Gebiet der Chemie gehört, und hebe ich daraus nur, in Bezug auf die vorhergehende Weinsäure und die nachfolgende Aepfelsäure, das Verhalten des

Citronensauren Silberoxyds hervor, von welchem Salz man bekanntlich annimmt, dass es durch Kochen mit Wasser keine Zersetzung erleide. Kämmerer hat nämlich gefunden, dass es sich dabei doch verändert, wenn man es mit wenig Wasser kocht, und namentlich wenn man es in Ammoniak auflöst und diese Lösung kocht; die Citronensäure verschwindet dann, unter Abscheidung von Silber, fast vollständig, indem sie sich in gasförmig weggehende, noch nicht studirte Producte verwandelt.

Acidum malicum. Den bekannten Verschiedenheiten der *Aepfelsäure* von der mit ihr isomerischen Citronensäure hat Kämmerer (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVIII, 327) eine neue hinzugefügt, welche das Salz derselben mit Silberoxyd darbietet. Das Verhalten des citronensauren Silberoxyds beim Kochen mit Wasser habe ich so eben angeführt. Kocht man nämlich äpfelsaures Silberoxyd $= \dot{A}g + C^4H^4O^4$ mit Wasser, so scheidet sich einfach nach



$$\dot{A}g + C^4H^4O^4 = \begin{cases} C^4H^4O^5 \\ Ag \end{cases}$$

Silber aus, während sich Weinsäure in der Lösung erzeugt. Kocht man das Salz mit Wasser so lange, bis sich in der Lösung nur noch wenig oder kein Silber mehr zeigt, so erfolgt auch noch ein anderer und, wie es scheint, verwickelterer Process, bei dem sich Kohlensäure entwickelt und wieder wahre Apfelsäure regenerirt.

Acidum gallotannicum. Von dem zur Bereitung der Gerbsäure aus asiatischen Galläpfeln wohlbekannten Methoden erklärt Schmidt (Archiv der Pharmac. CLXXXIV, 213) nach seinen Erfahrungen die der „Pharmacopoea borussica Ed. VII." für die beste und vortheilhafteste, und beschreibe ich sie wegen des Weiteren hier in der Kürze:

Allemal 8 Theile fein gepulverter asiatischer Galläpfel werden 2 Mal nach einander, jedes Mal mit einer Mischung von 12 Theilen Schwefeläther und 3 Theilen 90 bis 91procentigem Alkohol in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Durchschütteln macerirend ausgezogen, die beiden abgeschiedenen, vermischten und filtrirten Auszüge mit 1/3 ihres Volums reinem Wasser eine Zeitlang häufig durchgeschüttelt, die sich dann in der Ruhe oben auf abscheidende Aetherflüssigkeit abgenommen, dieselbe noch 2 Mal nach einander mit Wasser eben so ausgeschüttelt, dann alle 3 Wasserflüssigkeiten vermischt, filtrirt (wenn nöthig) und auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet. — Dass eine so erhaltene Gerbsäure nicht völlig rein seyn kann, folgt aus allen bisher mit derselben gemachten Erfahrungen (Jahresb. für 1858 S. 141), aber sie hat nach Schmidt doch wenigstens die Eigenschaft, sich ganz klar aufzulösen, wie solches nach anderen Methoden nicht der Fall ist, und bekam Schmidt von dieser Gerbsäure nach jener Vorschrift aus asiatischen Galläpfeln durchschnittlich 50 Proc. (dass dieser Gehalt aber bei guten Galläpfeln bis zu 77 Proc. betragen kann, ist z. B. im Jahresberichte für 1859 S. 12 dargelegt worden.

Nun aber ist es längst bekannt, dass man aus den viel billigeren und ebenfalls bis zu 77 Procent Gerbsäure enthaltenden chinesischen Galläpfeln nach bis jetzt bekannten Verfahrungsweisen die Gerbsäure weder praktisch noch vortheilhaft bereiten kann, und bekam auch Schmidt daraus nach der angeführten Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe' nur 10 Proc. Gerbsäure, welche allerdings nichts zu wünschen übrig liess, aber bei einer weiteren Verfolgung dieser Vorschrift fand er, dass bis zu 60 Proc. Gerbsäure

in der erwähnten grünlichen Aetherflüssigkeit stecken bleiben und daraus durch Schütteln mit Wasser nicht extrahirt werden können, dass aber die gesammte Gerbsäure auch daraus noch vollkommen den Vorschriften entsprechend beschaffen erkalten werden kann, wenn man sie zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung von Harz, Chlorophyll, Oel etc. abfiltrirt und auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, und auf diese Erfahrung gründet er nun die folgende practische Bereitungsweise der Gerbsäure aus *chinesischen* Galläpfeln, welche wegen des niedrigeren Preises derselben vortheilhafter ist, wie die obige aus asiatischen Galläpfeln:

Man digerirt allemal 100 Theile gröblich zerstossener chinesischer Galläpfel 2 Mal nach einander, das erste Mal mit 100 Theilen Aether und 25 Theilen Alkohol und das zweite Mal mit 48 bis 56 Theilen Aether und 12 bis 14 Theilen Alkohol in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln 2 bis 3 Tage lang, und presst jedes Mal den ungelösten Rückstand scharf aus. Dann werden beide Auszüge vermischt, filtrirt, mit 15 bis 20 Theilen Wasser versetzt und Aether und Alkohol aus einem Wasserbade davon abdestillirt. Das rückständige Liquidum wird aus der Retorte unter Nachspülen mit etwas Wasser in eine Porcellanschale gebracht, darin auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet und in der 1½fachen Wasser wieder aufgelöst (mehr Wasser darf nicht angewandt werden, um eine Mitlösung von Harz, Chlorophyll etc. zu vermeiden). Die trübe Lösung wird auf einem Dampfbade bei +60° 1 bis 2 Stunden lang und unter öfterem Ersetzen des verdampfenden Wassers warm erhalten und dann zum Erkalten und Klären ruhig gestellt. Nun wird sie filtrirt und auf einem Wasserbade zur Trockne gebracht, wo dann eine Gerbsäure zurückbleibt, welche in der Farbe, Reinheit und Löslichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Auf diese Weise erzielte Schmidt aus den chinesischen Galläpfeln im Durchscnitt 65 Procent Gerbsäure, eine Ausbeute, die auch in pharmaceutischen Laboratorien sehr lohnend erscheint.

Zur *Nachweisung* der Gallusgerbsäure kann man nach Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 92) auch molybdänsaures Ammoniak anwenden, indem sich eine Lösung derselben durch einige Körnchen von diesem Salz je nach vorhandener Menge von Gerbsäure sofort dauerhaft lebhaft gelb oder orange oder roth färbt. Inzwischen werden diese Färbungen auch durch alle anderen Gerbsäuren hervorgebracht, und dass ein Galläpfel-Auszug durch molybdänsaures Ammoniak blutroth gefärbt wird, hat schon H. R... angegeben.

Ueber die Verwandlung der Gallusgerbsäure in Gallus... glaubt Van Tighem (Zeitschrift für Chem. N. F. IV, 222 folgenden Aufklärungen geben zu können:

Die Gerbsäure geht für sich allein weder bei Abschluss bei Zutritt der Luft in Gallussäure über, sondern es bedarf Verwandlung der Mitwirkung von Pilzen, wenn diese sich i...

Lösung erzeugen können, und insbesondere sollen diese Eigenschaft *Penicillium glaucum* und *Aspergillus Aspniger* (welche letztere Aspergillus-Art er neu aufstellt) besitzen. Säet man die Sporen dieser Pilze in die Lösung von Gerbsäure und stellt die Flüssigkeit an die Luft, damit sich die Sporen entwickeln können, so erfolgt die Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und in Zucker vollständig, und während man von der ersteren die theoretische Menge erhält, bekommt man etwas Zucker weniger, weil die Pilze in ihrer Entwickelung davon Gebrauch machen. Erforderlich ist es dabei, dass sich die Pilze im Innern der Gerbsäurelösung entwickeln, wenn die Menge der Pilze dann auch nur $^1/_{500}$ vom Gewicht der Gerbsäure beträgt; denn wenn sich die Pilze an der Oberfläche der Gerbsäurelösung in ungleich grösserer Menge entwickeln, so wirken sie ganz anders darauf ein und es entsteht dann aus der Gerbsäure unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure nur wenig Gallussäure und nur Spuren von Zucker.

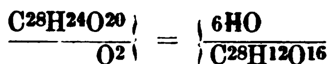
Van Tieghem nennt dieses die Gallussäure-Gährung und er unterscheidet dieselbe von der Weingährung dadurch, dass hier zur Entwickelung der wirkenden Pilze der Sauerstoff der Luft erforderlich ist.

Dass Gallusgerbsäure allein nicht in Gallussäure übergeht, ist lange bekannt, gleichwie wir auch schon lange wissen, dass zu dieser Umwandlung der Einfluss verschiedener Agentien (Säuren, Pektasin etc.) erforderlich ist. Dass aber die Gallusgerbsäure auch durch Pilze derselben Verwandlung fähig seyn soll, erscheint neu, allein die Annahme, dass die Gallusgerbsäure ein Glucosid seyn und bei jener Verwandlung auch Zucker abscheiden soll, dürfte gegenwärtig wohl nicht mehr vertheidigt werden können (Jahresb. für 1867 S. 274).

Acidum gallitannicum. Bei den im vorigen Jahresberichte S. 274 mitgetheilten Versuchen über die Reduction der

Gallussäure = $C^{28}H^{24}O^{20}$ zu Gallusgerbsäure durch salpetersaures Silberoxyd hatte Löwe auch die Bildung eines Körpers in geringer Menge bemerkt, welchen er für

Ellagsäure = $C^{28}H^{12}O^{16}$ halten zu können glaubte. Diesen Körper hat Löwe (Journ. für pract. Chem. CIII, 469) nun weiter verfolgt und ihn richtig als ein Oxydationsproduct der Gallussäure erkannt. Bei den Behandlungen der Gallussäure mit salpetersaurem Silberoxyd trat er aber nur in so geringer Menge auf, dass er erst bei dieser Behandlung aus grossen Mengen nur so viel davon bekam, um damit nur sicher feststellen zu können, dass er wirklich die Ellagsäure ist. Dagegen konnte er durch eine geeignete Behandlung der Gallussäure mit Arseniksäure eine verhältnissmässig viel grössere Menge von Ellagsäure daraus erzielen und damit die Natur derselben auch durch Elementar-Analyse feststellen. Die Bildung der Ellagsäure aus der Gallussäure erklärt Löwe nach



$$\left.\begin{matrix}C^{28}H^{24}O^{20}\\ O^{2}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}6HO\\ C^{28}H^{12}O^{16}\end{matrix}\right.$$

auf die Weise, dass die Gallussäure 2 Atome Sauerstoff aus den Oxydationsmitteln aufnimmt und $6\dot{H}$ abscheidet, und nimmt Löwe in Folge dessen an, dass sich die Ellagsäure überall da aus der Gallussäure auf diese Weise erzeuge, wo man sie natürlich fertig gebildet (in Galläpfeln, Bezoaren etc.) antreffe, oder wo man sie sich in Gerbsäure und Gallussäure enthaltenden Flüssigkeiten erzeugen sähe.

Die Reduction der Gallussäure zu Gallusgerbsäure durch Oxydation behält Löwe einer weiteren Erforschung vor.

Acidum pyrogallicum. Die Verbindung der *Pyrogallussäure* mit *Ammoniumoxyd* hat bekanntlich wegen der grossen Veränderlichkeit an der Luft nur unvollständig hergestellt werden können, aber Luynes & Esperandieu (Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VI, 252) haben die Verbindung auf die Weise farblos und deutlich krystallisirt erhalten, dass sie die Pyrogallussäure in Aether lösten und dann Ammoniakgas in diese Lösung leiteten, wobei sie sich abschied. Das Salz wurde nach der Formel $\dot{N}H^{4} + C^{12}H^{10}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden.

2. Organische Basen.

Veränderlichkeit organischer Basen in Lösungen. Gubler (Repert. de Pharmac. Juillet 1868) legt einige Beobachtungen vor, welche deutlich ausweisen, wie sich organische Basen, wenn man ihre Salze in Wasser löst, allmälig zersetzen, so dass man ihre Lösungen nicht lange vorräthig halten darf.

Er hatte 1 Gramm schwefelsaures Chinin mit 0,5 Grammen Weinsäure in 20 Grammen Wasser aufgelöst bei Seite gestellt, und nach 20 Monaten waren von diesen Substanzen in der Lösung 25 Procent verloren gegangen. An der Oberfläche war während der Zeit eine Pilz-Vegetation entstanden, auf der zwei, nur 35 Centigrammen schwere Krystallchen gefunden wurden, welche also bei Weitem nicht jenem Verlust entsprechen.

Gubler hat ferner die Beobachtung gemacht, dass eine Lösung von schwefelsaurem Atropin ihre pharmacodynamischen Wirkungen verliert, wenn man sie so lange stehen lässt, bis sich an ihrer Oberfläche eine Vegetation von Pilzen erblicken lässt.

Die Pilz-Vegetationen waren auf der Lösung beider Basen dieselben, und sie betreffen nach Gubler sowohl Leptomitus als auch Hyrocrocis.

Schwefelsalze organischer Basen. An die Untersuchung der Verbindungen organischer Basen mit den Sulfiden des Wasserstoffs von Palm (Jahresb. für 1864 S. 176) schliesst Masing (Pharm. Zeit-

schrift für Russland VII, 479—499) eine neue, auf Veranlassung von Dragendorff ausgeführte Untersuchung über die Verbindbarkeit der organischen Basen mit Arseniksulfid AsS^5 und mit Antimonsulfid $= SbS^5$ zu Sulf-Arseniaten und Sulf-Antimoniaten, und es hat sich dabei herausgestellt, dass solche Schwefelsalze existiren und nach der allgemeinen Formel $(\overset{+}{A}HS)^2 + AsS^5$ oder $(\overset{+}{A}HS)^2 + SbS^5$ zusammengesetzt sind, in welchen Formeln das $\overset{+}{A}$ ein Atom von organischen Basen ausdrückt. Sie wurden sämmtlich erhalten durch Vermischen der Lösung der salzsauren Salze der Basen mit einer Lösung von Natrium-Sulfarseniat oder Natrium-Sulfantimoniat, wobei sie als voluminöse Niederschläge auftreten, welche mit dem Natriumsulfarseniat gelb und mit dem Natriumsulfantimoniat orangeroth gefärbt sind.

Ein solches Antimonsalz wurde jedoch nur von dem Cinchonin dargestellt, von den Arseniksalzen dagegen die von Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Veratrin und Morphin, sämmtlich beschrieben und analysirt.

Bis diese Verbindungen einmal möglicherweise eine pharmaceutische Bedeutung erreicht haben, sey es als Arzneimittel oder zur Erkennung und Unterscheidung der organischen Basen, glaube ich hier mit dieser Nachweisung zu genügen. Bemerken will ich nur noch, dass der interessanten Abhandlung darüber ein geschichtlicher Ueberblick über Schwefelsalze im Allgemeinen, seit Berzelius' Nachweisung derselben, vorausgeschickt worden ist.

Anilinum. Im Jahresberichte für 1864 S. 137 habe ich angeführt, wie das käufliche *Anilin* $= C^{12}H^{14}N$ stets mehr oder weniger Toluidin $= C^{14}H^{18}N$ beigemischt enthält. Für die Bereitung der zahlreichen sogenannten Anilinfarben hat man dann gesucht, Anilin und Toluidin möglichst von einander zu trennen, um jene Farben in Rücksicht auf Abstammung und etc. wissenschaftlicher beurtheilen und sicherer herstellen zu können, und ist dieses auch zuerst Coupier dadurch gelungen, dass er Benzol und Toluol vor der Verwandlung in Anilin und Toluidin durch fractionirte Rectificationen möglichst von einander abschied. Dass dieses aber wirklich bei der Fabrikation des Anilins des Handels eingehalten wird, und dass wir also aus dem Handel immer ein völlig reines Anilin für medicinische Zwecke aus Fabriken beziehen könnten, scheint nicht der Fall zu seyn, und hat jetzt Rosenstiehl (Chemisches Centralblatt N. F. XIII, 977) in einem käuflichen Anilin nicht allein das Toluidin, sondern auch noch eine neue mit demselben isomerische Base gefunden, welche er

Pseudotoluidin nennt, und welche also dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das bekannte Toluidin $= C^{14}H^{18}N$, aber andere Eigenschaften hat. In einem von Coupier selbst bezogenen Anilin fand Rosenstiehl etwa 5 Proc. eines Gemenges von Toluidin und Pseudotoluidin. Aus anderen Quellen dürfte der Gehalt wohl noch grösser seyn.

Zur Trennung und Auffindung des Toluidins und Pseudotoluidins im Anilin verwandelt man dasselbe in oxalsaures Salz und behandelt dieses mit einer reichlichen Menge von Aether etwa 14 Tage lang, worauf der Aether nur das oxalsaure Pseudotoluidin aufgelöst enthält, und man das reine Pseudotoluidin dann nach dem Verdunsten des Aethers durch Kalilauge aus dem Rückstande frei machen und abdestilliren kann.

Das Pseudotoluidin ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft viel langsamer färbt als Anilin, bei +198° siedet und 1,0002 specif. Gewicht bei +16°,3 hat. Es riecht schwach und eigenthümlich, bricht das Licht stark, und färbt sich, als besonders characteristisch dafür, mit Chlorkalk blau, weil dadurch bekanntlich Anilin violettroth und Toluidin nicht gefärbt wird.

Der Rückstand, welchen Aether nicht gelöst hat, ist dann ein Gemenge von oxalsaurem Anilin und Toluidin, die man nun in salzsaure Salze verwandelt und als solche in bekannter Weise von einander trennt und bestimmt.

Strychninum. Nachdem Palm (Jahresb. für 1864 S. 177) ein Strychnin-Wasserstoffsulfid = $C^{42}H^{44}N^2O^4 + HS$ und ein Strychnin-Fünffach-Wasserstoffsulfid = $C^{42}H^{44}N^2O^4 + HS^5$ dargestellt und beschrieben hat, ist es Hofmann (Journ. für pract. Chemie CIV, 251) gelungen, diesen beiden Verbindungen noch ein

Strychnin-Wasserstoffsesquisulfid = $C^{42}H^{44}NO^4 + H^2S^3$ hinzuzufügen. Versetzt man nämlich eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer Lösung von Schwefelammonium in Alkohol, welche freien Schwefel enthält (also wohl von einem Multisulfuretum von Ammonium), so scheidet sich die neue Verbindung sehr bald in glänzenden Krystallflittern ab, und nach 12 Stunden sind die Wände des Glases mit schönen, oft centimeterlangen und orangerothen Nadeln davon bedeckt. Diese Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich und daher mit keinem bekannten Lösungsmittel umkrystallisirbar. Sie lassen sich, wenigstens monatelang, unzersetzt aufbewahren, und wie man daraus das Strychnin wieder erhalten und das H^2S^3 abscheiden kann, ist schon S. 192 angeführt worden.

Da diese schöne Verbindung sich unter den angeführten Umständen immer constant erzeugt, da sie ferner fast ganz unlöslich ist, und da unter denselben Umständen mit Chinin, Cinchonin, Brucin und einigen anderen organischen Basen keine analoge Phänomene erzielt werden konnten, so ist Hofmann der Ansicht, dass von ihrer Erzeugung vielleicht eine nützliche Anwendung zur Abscheidung und Nachweisung von Strychnin gemacht werden könnte. — Diese Ansicht scheint weiter verfolgt werden zu müssen.

Veratrinum. In einem *Veratrin*, welches Geheeb (Archiv der Pharmac. CLXXXIV, 220) als „Veratrinum purissimum et in Aethere perfecte solubile“ bestellt und aus einer süddeutschen Fa-

brik bezogen, der Forderung entsprechend auch theurer bezahlt hatte, fand Derselbe 6 Proc. kohlensauren Kalk, der beim Lösen in Alkohol und in Aether, so wie beim Verbrennen als Asche zurückblieb und dann leicht zu bestimmen war.

Geheeb hält sich überzeugt, dass dieses Veratrin jedenfalls nach der Württemberger Pharmacopoe, welche eine Fällung mit kaustischem Kalk vorschreibt, bereitet worden sey.

Atropinum. In den Jahresberichten für 1866 S. 147 und für 1867 S. 264 habe ich die interessanten Resultate mitgetheilt, welche Kraut und Lossen bei ihren Untersuchungen über die Spaltung des Atropins in Tropin, Atropasäure etc. erhalten hatten. Kraut (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVIII, 236—248) hat nun noch einen Nachtrag von Resultaten dazu geliefert, welche er bei weiteren Versuchen darüber erhalten hat, und welche die früheren theils bestätigen und theils erweitern, namentlich in Betreff einer chemischen Vergleichung der Atropasäure mit der damit isomerischen Zimmetsäure und und Alphatoluylsäure (Jahresb. für 1860 S. 11). Mit einem speciellen Referat darüber würde ich jedoch die Grenzen der Pharmacie zu weit überschreiten.

Hyoscyaminum. In der Bereitung des *Hyoscyamins* scheint Wadgymar (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association für 1867 p. 404) glücklicher, wie seine jüngsten Vorgänger (Jahresb. für 1867 S. 285) gewesen zu seyn, und er hat es nach folgendem Verfahren angeblich sehr schön erhalten:

Man digerirt allemal 1 Pfund frisches Bilsenkraut nach dem Trocknen mit einer Mischung von 4 Pfund 60procentigem Alkohol und 1/2 Unze verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden lang, bringt dann die Masse in ein Verdrängungsgefäss, lässt nach dem Abtropfen durch den Rückstand noch so vielen heissen 95procentigen Alkohol deplacirend durchgehen, dass der gesammte Auszug 5 Pfund beträgt. Nun destillirt man davon 36 Unzen Alkohol ab, macht das rückständige Liquidum mit Essigsäure stark sauer und stellt es 12 Stunden lang ruhig. Hierauf wird die Flüssigkeit vom Bodensatze abfiltrirt, der Filter-Inhalt mit stark durch Essigsäure angesäuerten Wasser nachgewaschen und das gesammte Filtrat bis zu einem syrupförmigen Liquidum verdunstet. Dieses Liquidum wird in der Wärme mit reinem Alkohol, dem 1/10 Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen, der geklärte Auszug bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalkmilch vermischt, zum syrupförmigen Liquidum verdunstet, dieses Liquidum 48 Stunden lang stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt, die auf dem Filtrum bleibende Ausscheidung mit verdünntem Alkohol ausgezogen, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt, wieder filtrirt und das Filtrat bei höchstens +60° zur Trockne verdunstet. Dieser trockne Rückstand wird endlich mit Thierkohle vermischt, dann mit Aether ausgezogen und die Aether-Auszüge freiwillig verdunsten gelassen, wobei sie das reine Hyoscyamin zurücklassen.

Auf diese Weise bekam er aus dem 1 Pfund frischen Bilsenkraut 11 Grains Hyoscyamin, wogegen aber aus 1 Pfund frischen Bilsensamen durch dieselbe Behandlungsweise 41 Grains, in Folge dessen er den Samen zur Bereitung des Hyoscyamins für zweckmässiger erklärt.

Das erhaltene Hyoscyamin bildete farblose, durchsichtige und seideglänzende Nadeln, welche geruchlos waren, scharf und brennend schmeckten, sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösten. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigte es sich unverändert und verdichtete sich dann wieder zu schönen, 1½ bis 2 Linien langen, weissen und seideglänzenden Nadeln. Es neutralisirte Säuren vollständig und bildete damit krystallisirbare, in Wasser lösliche, scharf und widrig schmeckende, sehr giftige Salze, von denen jedoch das schwefelsaure Salz nicht krystallisirbar und sehr zerfliesslich war.

Durch kaustische und kohlensaure Alkalien wurde es, wenn man damit seine Lösung in Wasser erhitzte, mit Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Wadgymar hat das Hyoscyamin wiederholt analysirt und dabei Zahlen erhalten, nach welchen er dafür die Formel $C^{40}H^{64}N^{2}$ berechnet (die wir auch zu $C^{20}H^{32}N$ halbiren können). Durch Erhitzen mit Aethyljodür hat er daraus ferner ein

Jodwasserstoffsaures Aethyl-Hyoscyamin $= C^{40}H^{60}(C^{4}H^{10})^{2} + 2HJ$ (einfacher $= C^{20}H^{30}(C^{4}H^{10}) + HJ$) dargestellt.

Diese Angaben scheinen sorgfältig auf ihre Richtigkeit geprüft werden zu müssen, indem es sehr merkwürdig seyn würde, wenn eine feste Base in den Solaneen sauerstofffrei wäre. In dem Aribin (Jahresb. für 1861 S. 43) hätten wir zwar ein Seitenstück dazu, aber die Mutterpflanze gehört zu einer ganz anderen Pflanzenfamilie.

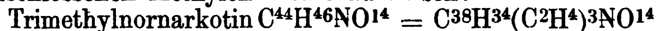
Morphinum. Die für *Morphin* im Jahresberichte für 1866 S. 261 nach Fröhde angegebenen Reactionen mit einer Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure, so wie mit gewissen salpetersauren Salzen sind von Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar III, 315) einer experimentellen Prüfung unterzogen und dabei eben so schön kennzeichnend als empfindlich befunden, aber durchaus erforderlich ist es nach ihm, namentlich bei gerichtlichen Untersuchungen, das Morphin dafür zu isoliren und dann für sich oder in Gestalt von Salzen anzuwenden, weil auch Opium und einige nicht Morphin enthaltende Extracte eine ähnliche Reaction damit hervorrufen.

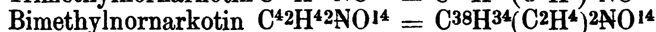
Da Almén gerade kein molybdänsaures Natron hatte, so löste er theils 20 Milligrammen Molybdänsäure und theils 24 Milligrammen molybdänsaures Ammoniak in 5 Cub.Centim. reiner concentrirter Schwefelsäure auf, und beide Lösungen gaben die Reaction gleich schön, empfindlich und am besten erkennbar, wenn man sie auf weissem Porcellan oder auf einer auf weisses Papier gelegten Glastafel anstellt.

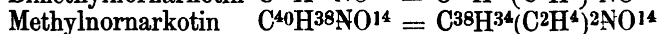
Was die Empfindlichkeit dieser Reaction anbetrifft, so kann sie nach Almén nur mit der durch Jodsäure (Jahresb. für 1855 S. 114) verglichen werden, aber auch nur dann, wenn man sie mit sublimirtem Morphin unter einem Mikroskop ausführt, indem man ein wenig reines Morphin zwischen 2 Glasplatten oder einer Platinplatte und einer Glasplatte (beide Platten durch Papierstreifen etwas von einander entfernt über einander gelegt) sublimirt, bis die obere Platte einen geringen Beschlag von Morphin bekommen hat, dann diesen Beschlag mit wenig Stärke überpudert und, während man ihn unter einem Mikroskop beschaut, 1 Tropfen von in Wasser gelöster Jodsäure dazu fliessen lässt, in Folge welcher man nun die Stärke schön blau werden sieht. Wie ausserordentlich empfindlich und sicher diese Reaction auch ist (arsenige Säure soll sich übrigens ähnlich verhalten), so steht sie der mit Molybdänsäure doch nach, nun um so mehr, als sie nur mit reinem Morphin angestellt werden kann.

Fröhde's Prüfung des schwefelsauren Morphins mit salpetersauren Salzen hat Almén ebenfalls wohl richtig, aber weit weniger empfindlich gefunden. Die Reactionen mit Nitroprussidnatrium und Kaliumeisencyanid auf Morphin erklärt Almén für schlecht, und die alte mit Eisenchlorid, welche nur bei reinem Morphin gut, aber nicht so bei Morphinsalzen gelingt, für ziemlich anwendbar.

Narcotinum. Matthiessen & Foster (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. V, 332) haben ihre Forschungen über die chemische Constitution des Narkotins, deren ersteren Ergebnisse im Jahresberichte für 1862 S. 156) mitgetheilt wurden, fortgesetzt und dabei nun bereits das Resultat gewonnen, dass das natürliche Narkotin mit der Formel $C^{44}H^{46}NO^{14}$ ausgedrückt werden muss, und dass es in seinem Complex nicht weniger als 3 Atome Methylen ($1 = C^2H^4$) einschliesst, die man daraus wegnehmen und dadurch 3 andere Narkotine darstellen kann, von denen sie dann dem, woraus alle 3 Atome Methylen weggeführt worden sind, den Namen *Nornarkotin* gegeben haben, um die übrigen je nach ihrem Gehalt an Methylen durch die vorgesetzten Silben *Methyl*, *Bimethyl* und *Trimethyl* zu kennzeichnen. Ich will sie hier übersichtlich mit Namen und den empirischen Formeln aufführen, den letzteren aber noch die rationellen Formeln anreihen, welche die eingeschlossenen Methylen-Atome ausweisen:


Trimethylnornarkotin $C^{44}H^{46}NO^{14} = C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14}$


Bimethylnornarkotin $C^{42}H^{42}NO^{14} = C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14}$


Methylnornarkotin $C^{40}H^{38}NO^{14} = C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14}$


Nornarkotin $C^{38}H^{34}NO^{14}$

Das Trimethylnornarkotin betrifft also das natürliche Narkotin, und die Wegnahme des Methylens daraus geschieht mit Salzsäure, indem sich dieselbe damit zu austretendem Methylchlorür $= C^2H^6Cl$ verwandelt. Nach Wegnahme von 1 Atom Methylen hat man demnach das Bimethylnornarkotin und nach Wegnahme von 2 Atomen Methylen das Methylnornarkotin vor sich, aber die

Wegnahme des dritten und letzten Atoms Methylen gelingt hierauf nicht mit Salzsäure, dagegen gut mit Jodwasserstoffsäure, indem sie damit ganz analog Methyljodür $= C^2H^6J$ hervorbringt, was als solches austritt. Es ist schon schwierig, die Wegnahme von 2 Atomen Methylen nach einander durch Salzsäure zu vollenden, und war es dazu erforderlich, das natürliche Narkotin mit starker Salzsäure 6 bis 8 Tage lang auf $+100^{\circ}$ erhitzt zu erhalten, um dadurch schliesslich das

Methylnornarkotin zu bekommen. Dasselbe bildet ein amorphes fast weisses Pulver. Es ist in Wasser und in Aether unlöslich, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in kohlensaurem Natron, und es kann dadurch leicht von noch unzersetzt gebliebenem, darin unlöslichen natürlichen Narkotin befreit werden. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet es unkrystallisirbare Salze.

Die Bereitung und Beschreibung des Bimethylnornarkotins und des nur durch Jodwasserstoffsäure erzielbaren Nornarkotins behalten die Verff. einer neuen Abhandlung vor.

Ueberhaupt scheinen, wenn nicht alle, so doch mehrere von den eigenthümlichen Bestandtheilen des Opiums eine gewisse Anzahl von Methylen-Atomen in ihrem Gesammtcomplex einzuschliessen, und wird es hier hinreichen, wenn ich den hier mitgetheilten Resultaten vom Narkotin nur kurz die Ergebnisse übersichtlich anschliesse, welche die Verff. bei einer analogen Behandlung derartiger Körper mit Salzsäure und Jodwasserstoffsäure erhalten haben und sowohl in der früheren als in dieser neuen Abhandlung mittheilen. Nachdem sie (Jahresb. für 1862 S. 157) die

Opiansäure $= C^{20}H^{20}O^{10}$ durch starke Kalilauge ganz einfach in Meconin und Hemipinsäure gespalten hatten, haben sie jetzt wiederum das

Meconin $= C^{20}H^{20}O^8$ durch Salzsäure und durch Jodwasserstoffsäure einerseits in Methylchlorür $= C^2H^6Cl$ oder Methyljodür $= C^2H^6J$ und in *Methylnormeconin* $= C^{18}H^{16}O^8$ gespalten, und vermuthen sie daher, dass sich wiederum daraus auch noch 1 Atom Methylen wegnehmen und dadurch ein *Normeconin* $= C^{16}H^{12}O^8$ darstellen lassen werde. Das natürliche und künstlich hervorgebrachte Meconin nennen sie daher nun *Bimethylnormeconin*. Ferner haben sie die

Hemipinsäure $= C^{20}H^{20}O^{12}$ durch Salzsäure in Methylchlorür C^2H^6Cl, 2 Kohlensäure $= 2CO^2$ und in *Methylhypogallussäure* $= C^{16}H^{16}O^8$, so wie durch Jodwasserstoff in 2 Atome Methyljodür $= C^2H^6J$, 2 Atome Kohlensäure $= 2CO^2$ und in *Hypogallussäure* $= C^{14}H^{14}O^8$ umgewandelt, und folgern sie daraus, dass sich aus der Hemipinsäure (ohne Ausscheidung von Kohlensäure) neben Methylchlorür oder Methyljodür auch eine *Methylhemipinsäure* $= C^{18}H^{16}O^{12}$ und eine *Norhemipinsäure* $= C^{16}H^{12}O^{12}$ werde darstellen lassen, und nennen sie daher die Hemipinsäure in Bezug darauf *Bimethylnorhemipinsäure*. — Endlich so haben sie aus der in Meconin und Hemipinsäure spaltbaren

Opiansäure $= C^{20}H^{20}O^{10}$ selbst durch Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure einerseits Methylchlorür oder Methyljodür und anderseits *Methylnoropiansäure* $= C^{18}H^{16}O^{10}$ erhalten, daher sie auch eine *Noropiansäure* $= C^{16}H^{12}O^{10}$ als darstellbar betrachten und die ursprüngliche Opiansäure *Bimethylnoropiansäure* nennen.

Die in allen diesen neuen Namen vorkommende Silbe „nor" bedeutet so viel als „normal".

Chininum. Die über die Löslichkeit des *Chinins* in Wasser bekanntlich so verschiedenen Angaben haben Sestini (Zeitschrift für analyt. Cemie VI, 359) veranlasst, dieselbe einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen, und hat er dabei gefunden, dass

a) 1 Theil *wasserfreies Chinin* 1667 Theile Wasser von +20° und 902,5 Theile Wasser von +100° zur Lösung bedarf, dagegen

b) 1 Theil *Chininhydrat* ($C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 6\dot{H}$) 1428 Theile Wasser von +20° und 773,4 Theile Wasser von +100° zur Lösung erfordert.

Diese Resultate weichen von denen seiner Vorgänger sehr ab, müssen aber wohl, da sie mit besonderer Sorgfalt erzielt wurden, als die richtigeren angesehen werden.

Darauf untersuchte Sestini den Einfluss, welchen die Gegenwart von Alkalien auf die Löslichkeit des Chinins in Wasser ausüben kann, und haben seine desfalsigen genauen Versuche ergeben,

a) dass nicht sehr concentrirte alkalische Lösungen das Chinin sehr gut auflösen;

b) dass die alkalischen Oxyde die Löslichkeit des Chinins in Wasser vermindern, das Natron aber um so viel mehr, dass eine Lauge, welche $1/6$ ihres Gewichts Natron enthält, auf Chinin gar nicht lösend wirkt.

Quantitative Bestimmung des Chinins. Da man in Folge der vorhergehenden Verhältnisse das Chinin durch sowohl kaustische als als auch kohlensaure Alkalien nicht vollständig ausfällen und dann dem Gewichte nach bestimmen kann, so hat Sestini ein genaueres Verfahren ermittelt, welches die durch jene Verhältnisse nothwendig bedingten Verluste vermeidet, und dasselbe an einem speciellen Beispiele, nämlich an dem arseniksaurem Chinin, genau demonstrirt:

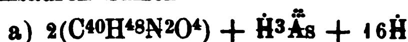
Man löst das arseniksaure Chinin (eben so natürlich auch jedes andere Chininsalz) in Wasser, wenn nöthig mit Hülfe einiger Tropfen Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von neutralem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, verdunstet die Mischung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt das dabei zurückbleibende Chinin ab, wäscht es vollständig mit Wasser nach und wägt es nach dem Trocknen bei +100°.

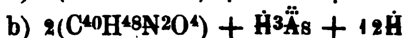
Die davon abgelaufene Mutterlauge und Waschwasser werden gemeinschaftlich zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen, die vermischten und filtrirten

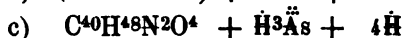
Auszüge zur Trockne verdunstet und der Rückstand, welcher den anfangs aufgelöst gebliebenen Theil von Chinin und ein wenig Natronsalz enthält, gewogen, dann bis zur völligen Zerstörung des Chinins calcinirt, das rückständige Natronsalz gewogen, dessen Menge von dem Gewicht des noch nicht calcinirten Rückstandes abgezogen und der Rest als Chinin dem vorhin gefällt erhaltenen zugelegt.

Dieser bei der ersten Fällung aufgelöst bleibende Theil des Chinins war je nach den Umständen wechselnd, aber bei einem Versuch betrug er sogar $^1/_5$ von dem in dem Salz vorhandenen Chinin, und man sieht daraus die Nothwendigkeit ein, den Gehalt an Chinin in einem Salz nicht bloss nach der durch Ausfällen mit Alkalien erhaltenen Menge abzuschätzen.

Als Sestini auf diese Weise den Gehalt an Chinin in den 3 folgenden arseniksauren Salzen







bestimmte, bekam er aus dem *ersten* 69,33 (berechnet 69,38), aus dem *zweiten* 71,52 (berechnet 72,16) und aus dem *dritten* 64,55 bis 64,4 (berechnet 64,54) Procent Chinin. Die beigefügten theoretisch berechneten Mengen von Chinin weisen demnach aus, dass die Analysir-Methode ein genaues Resultat gibt.

Die unter a und b aufgeführten basischen Salze sind bereits dargestellt worden und bekannt, aber das unter c angeführte

Neutrale oder einfach arseniksaure Chinin ist neu und von Sestini auf folgende Weise bereitet:

Man löst 14,2 Theile wasserfreies Chinin und 32,4 Theile Arseniksäure in 300 Theilen Alkohol auf, verdunstet die Flüssigkeit dann in der Wärme zur Hälfte und lässt sie darauf an einem temperirten Orte weiter freiwillig verdunsten, wobei das Salz anschiesst. Die zuerst erscheinenden Krystalle sind mit etwas von dem basischen Salz vermischt und müssen daher vorab genommen werden.

Das Salz bildet kleine dünne Prismen mit wahrscheinlich schiefer Basis. Es löst sich ziemlich in Wasser (wenigstens leichter als die basischen), die Lösung reagirt sauer und gibt mit wenig salpetersaurem Silberoxyd eine röthlich weisse, aber mit mehr einen dunkelrothen Niederschlag.

Endlich so hat Sestini auch noch einige neue Erfahrungen über die praktische Bereitung des

Chininum purum mitgetheilt. Zunächst bemerkt er, dass ihm aus einer renommirten Fabrik ein reines Chinin zugesandt worden sei, worin er eine ansehnliche Menge von Schwefelsäure gefunden habe. Diesen Umstand sucht er dadurch zu erklären, dass der Fabrikant dieses Präparat aus schwefelsaurem Chinin mit Ammoniak gefällt und dasselbe nach Berzelius' Empfehlung, um einen grossen Verlust durch Lösung zu vermeiden, nur unvollständig

ausgewaschen habe, weil nach seinen Versuchen ein durch Ammoniak gefälltes Chinin ausserordentlich lange gewaschen werden müsse, um es von Schwefelsäure völlig frei zu erzielen, in Folge dessen er annehmen zu können glaubt, dass das Ammoniak aus dem schwefelsauren Chinin ein schwer lösliches basisches Salz ausfälle, was daher eine constante Beimischung des käuflichen reinen Chinins der Fabriken bilde.

Um daher sowohl ein reines Chinin als auch dasselbe ohne Verlust aus schwefelsaurem Chinin herzustellen, empfiehlt Sestini zur Ausfällung nur Natron anzuwenden, das ausgefällte Chinin so lange zu waschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Chlorbarium getrübt wird, dann die Mutterlange von dem gefällten Chinin mit den Waschwassern zu vermischen, etwas kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, die Flüssigkeit zur Trockne abzudunsten und aus dem Rückstande das unausgefällt gebliebene und von dem Waschwasser wieder aufgenommene Chinin mit Alkohol auszuziehen etc.

Bei dem Abfiltriren des durch Natron gefällten Chinins und Waschen desselben kommt es gewöhnlich vor, dass die Mutterlauge und das Waschwasser klar abfliessen, dass aber, wenn das letztere zu der ersteren kommt, eine weisse Trübung erfolgt, welche nach Sestini darin ihren Grund hat, dass die Mutterlauge überschüssiges Natron enthält, worin das Chinin schwerer als in Wasser löslich ist, und dass daher das Waschwasser beim Durchgehen etwas Chinin auflöst, welches es darauf in der Natron-haltigen Flüssigkeit wieder abscheidet.

Chininum sulphuricum. Wegen der Prüfung des *schwefelsauren Chinins* auf Salicin hat Sonden (Upsala Läkareförenings Förhandl. III, 707) die alte wohlbekannte Methode mit concentrirter Schwefelsäure (Jahresb. für 1845 S. 157), das Verfahren von Bourlier (Jahresb. für 1861 S. 159) und von Parrot (Jahresb. für 1867 S. 288) einer vergleichend experimentellen Prüfung unterzogen, um sowohl die factischen als auch die relativen Leistungen derselben zu erfahren, und er hat dabei gefunden, dass man nach allen 3 Methoden ziemlich gleich gut und sicher Salicin, selbst wenn es nur 1, ja nur $1/2$ Procent von dem schwefelsauren Chinin beträgt, nachweisen kann, dass die Methode von Parrot etwas umständlich ist und besonderer Vorsicht bedarf, weil die Färbung der salicyligen Säure durch Eisenchlorid schon in gelinder Wärme verschwindet, und dass die alte Methode mit blosser Schwefelsäure wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit in der gewöhnlichen Praxis den Vorzug verdient. Bei dieser einfachen Probe fand er es jedoch erforderlich, dass die Schwefelsäure mindestens reines und richtiges $\dot{H}\ddot{S}$ und nicht schwächer ist, oder dass man selbst anstatt derselben reine rauchende Schwefelsäure anwendet, wenn das dadurch aus dem Salicin entstehende Rutilin schön roth und gut erkennbar auftreten soll. Damit aber, namentlich mit der letzteren Säure, keine Verkohlung des Chinins stattfindet, muss bekanntlich auch bei ihr jede Erhitzung vermieden werden.

Chininum valerianicum. Das *valeriansaure Chinin* ist von Stalmann (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLVII, 132) sowohl mit der natürlichen als auch mit der aus Fuselöl künstlich bereiteten Valeriansäure auf die Weise dargestellt worden, dass er daraus erst valeriansaures Natron bereitete und dieses sich mit schwefelsaurem Chinin umsetzen liess. Ungeachtet die beiden Säuren isomerische Modificationen von einander sind (vergl. S. 267 dieses Berichts), so waren ihre Verbindungen mit dem Chinin doch chemisch und krystallographisch völlig übereinstimmend. Beide bildeten nadelförmige Krystalle und waren nach der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}C^{10}H^{18}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt, wonach sie also nur 1 Atom Krystallwasser enthalten, während Bonaparte (Jahresb. für 1843 S. 299) darin 2 und Wittstein (Jahresb. für 1845 S. 158) sogar 24 Atome Wasser darin gefunden zu haben angeben.

Ob das Salz, wie es seyn soll, die natürliche Valeriansäure oder die künstliche Valeriansäure enthält, kann also nur durch die Verwandlung in Barytsalz erfahren werden.

Lalieu (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 289) hat die folgende Bereitungsweise des valeriansauren Chinins ermittelt und angeblich eben so vortheilhaft als zweckmässig befunden:

Zunächst bereitet man eine Lösung von reinem Kalihydrat in möglichst starkem Alkohol und bestimmt darin genau den Gehalt an wasserfreiem Kali. Dann wägt man davon eine Quantität ab, welche genau zur Sättigung der Schwefelsäure in einer beliebig hierzu aufzuwendenden Menge von schwefelsaurem Chinin erforderlich ist, sättigt jene dafür abgewogene Menge von Kalilösung genau mit Valeriansäure, fügt die aequivalente Menge von schwefelsaurem Chinin hinzu, und sucht die wechselseitige Zersetzung zu valeriansaurem Chinin und schwefelsaurem Kali durch Schütteln zu bewirken und zu vollenden. Diese wechselseitige Umsetzung erfolgt sehr rasch. Das ausgeschiedene schwefelsaure Kali wird nun abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen, worauf das Filtrat bei angemessenem Verdunsten das valeriansaure Chinin liefert, und davon ungefähr eben so viel, als man sohwefelsaures Chinin anwandte.

Nach einer etwa aufzwendenden Menge von vorliegender Valeriansäure die Menge des nothwendigen schwefelsauren Chinins zu berechnen ist nicht rathsam, weil die Valeriansäure bekanntlich einen ungleichen Wassergehalt haben kann.

Chinidinum. Das wahre *Chinidin* oder die isomerische Modification von Chinin, welche einst (Jahresb. für 1857 S. 44; für 1864 S. 72 und für 1865 S. 90 und 280) auch die Namen *Chinotin*, *Cinchotin*, *Pitayin* und (nach Entwirrung der Missverständnisse darüber) *βChinin* und *βChinidin* bekommen hatte, ist wiederum von Hesse (Annal. der Chemie und Pharmacie CXLVI, 257) gründlich chemisch studirt worden. Wegen der Aehnlichkeit in gewissen Eigenschaften mit dem Cinchonin und wegen der nahen

Beziehung, in welcher es durch sein natürliches Vorkommen zu dem Cinchonin zu stehen scheint, hat Hesse dasselbe *Conchinin* genannt. Da aber die damit bezeichnete Base weder in Rücksicht auf Zusammensetzung eine neue Chinabase, noch eine neue Modification vom Chinin betrifft, so wäre es wünschenswerth gewesen, die insbesondere erst durch v. Heyningen, Pasteur, De Vry und durch Hesse (Jahresbericht für 1865 S. 152) selbst entwirrte Synonymie nicht noch einmal mit einem neuen Namen zu vermehren, nachdem der Name „Chinidin“ jetzt allgemein verständlich geworden ist oder seyn sollte.

Ueber das natürliche Vorkommen des Chinidins in Chinarinden und in den Präparaten daraus (namentlich im Chinoidinum) ist in den vorhergehenden Jahresberichten, besonders in den vorhin citirten, schon so häufig und ausführlich referirt worden, dass ich aus dem, was Hesse darüber mittheilt, kaum noch etwas hervorzuheben brauche. Nach ihm kommt es in allen Chinarinden, welche in Fabriken bearbeitet werden, vor und insbeondere in den sogenannten Pitayo-Chinarinden, die es bis zu1,6 Procent enthalten, und die Chinarinden, welche in Fabriken bearbeitet werden, sollen keine anderen Chinabasen wie Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin (Jahresb. für 1865 S. 152) enthalten. Eine reiche, leicht zugängliche und bequeme Quelle für das Chinidin ist, wie bekanntlich v. Heyningen zuerst ganz klar nachwies, das Chinoidin der Fabriken, und daraus hat auch Hesse das Chinidin zu seinen Versuchen auf folgende Weise gewonnen:

Das gepulverte Chinoidin wird so oft wiederholt mit der 8fachen Menge Aether extrahirt, als derselbe noch eine erhebliche Menge davon auflöst, dann wird von den vermischten und filtrirten Auszügen der Aether abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt und so lange mit einer Lösung von Seignettesalz versetzt, bis kein krystallinischer Niederschlag mehr erfolgt. Dieser Niederschlag besteht nun aus weinsaurem Chinin und weinsaurem Cinchonidin. Er wird abfiltrirt (und man kann dann daraus, wenn man will, Chinin und Cinchonidin gewinnen), mit einer verdünnten Lösung von Seignettesalz nachgewaschen, das Filtrat zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, noch warm mit einer angemessenen Menge von Jodkalium versetzt und erkalten gelassen, wobei sich nun jodwasserstoffsaures Chinidin (Conchinin) als Krystallpulver abscheidet (wie De Vry schon vor mehreren Jahren nachgewiesen hat). Für diese Fällung darf die Flüssigkeit nicht zu concentrirt seyn, weil sich sonst eine harzige Masse abscheiden würde, welche die folgende Behandlung sehr erschweren würde. Das Krystallpulver wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Ammoniakliquor zersetzt. Das dabei sich ausscheidende Chinidin wird gewaschen, in Essigsäure gelöst, die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, durch Ammoniak ausgefällt, das niedergeschlagene Chinidin gewaschen und mit heissem Alkohol krystallisirt.

Das Chinidin (Conchinin) scheidet sich aus dem erkaltenden Alkohol in grossen, vierseitigen, glänzenden Prismen ab, welche an der Luft leicht verwittern. Verdunstet man die Lösung in Alkohol in der Wärme, so bekommt man bei einer grossen Concentration eine übersättigte Lösung, welche in Ruhe tagelang klar bleibt, aber bei der geringsten Berührung zu einem Magma von äusserst dünnen und leicht verwitternden Nadeln erstarrt, welche Nadeln auch erhalten werden, wenn man die heisse Lösung in Alkohol mit heissem Wasser vermischt. Aus Aether schiesst das Chinidin in Prismen an. Auch kann das Chinidin, wiewohl nur schwierig, mit siedendem Wasser krystallisirt werden, weshalb Hesse das Pitayin von Peretti für Chinidin erklärt, weil derselbe es mit heissem Wasser krystallisirt zu haben angibt, und weil er es aus der China de Pitayo erhalten hatte, worin wohl (ausser dem Chinidin) Chinin und Cinchonin vorkommen, welche mit Wasser nicht krystallisirt werden können, aber kein Cinchonidin, welches ebenfalls mit Wasser krystallisirbar ist.

Zur Lösung bedarf 1 Theil Chinidin 2000 Theile Wasser bei + 15°, 26 Theile 80procentigen Alkohol bei + 20°, und 35 Theile Aether bei + 10° und 22 Theile Aether bei + 20°. Das Chinidin ist somit etwas schwerer löslich in Alkohol wie das Cinchonidin und seine Löslichkeit darin fällt zwischen die von diesem und dem Chinin. Von Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff wird das Chinidin nur wenig aufgelöst.

Eine Lösung von Chinidin in Alkohol gibt mit Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung (Chinin-Reaction — Jahresb. für 1853 S. 111), wie Chinin, auch zeigen verdünnte saure Lösungen in Wasser dieselbe blaue Fluorescenz, wie dasselbe.

Das Chinidin schmilzt bei + 168° zu einem farblosen Liquidum und erstarrt darauf beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur wird es verkohlt.

Wird eine Lösung von Chinidin in verdünnter Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefässe auf + 100 erhitzt, so geht es in eine amorphe Modification über, die mit Jodwasserstoffsäure ein leicht lösliches und nicht krystallisirendes Salz bildet; dabei erzeugt sich auch ein gelber Farbstoff, der häufig in Chinarinden vorkommt.

Nach dem Trocknen bei + 120° ist Chinidin nach der typischen Chinin-Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt und demnach wasserfrei. Mit Wasser können jedoch daraus mehrere

Chinidinhydrate erhalten werden. Aus der Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet nämlich Ammoniakliquor einen weissen amorphen Niederschlag ab, der bald nachher in gut ausgebildete Krstalle übergeht, welche noch unter + 100° schmelzen, und welche an der Luft ausserordentlich leicht verwittern. Dagegen schmelzen die aus Alkohol entstandenen Krystalle noch nicht bei + 120°, verlieren dabei aber ihr Krystallwasser, welches der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 5\dot{H}$ entspricht. An der Luft verwittern diese Krystalle zu $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 4\dot{H}$, mithin durch Verlust von 1 Atom Wasser.

Die *Salze* des Chinidins sind meist gut krystallisirbar und in ihren äusseren Verhältnissen mehr denen vom Cinchonin ähnlich als denen vom Chinin.

Salzsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + HCl + 2\dot{H}$ bildet lange asbestartige Prismen, die sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, aber kaum in Aether lösen. Vom Wasser bedürfen sie 62,5 Theile bei + 10° zur Lösung. Das salzsaure Chinidin ist daher unter allen salzsauren Salzen von Chinabasen das im kalten Wasser am schwersten lösliche.

Salzsaures Chinidin - Platinchlorid = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2HCl + 2PtCl^{2} + 2\dot{H}$ ist der schön eigelbe Niederschlag, welchen Platinchlorid in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes bewirkt, und der in Wasser und Säuren fast unlöslich ist.

Neutrales jodwasserstoffsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + HJ$ wird in grossen, farblosen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallblättern angeschossen erhalten, wenn man die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes im Wasser warm mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium vermischt, dagegen als ein weisses Krystallpulver, wenn man concentrirte Lösungen mit einander versetzt; dieses Krystallpulver besteht aus kurzen Prismen. Dieses Salz ist wasserfrei und löst sich schwer in Alkohol und siedendem Wasser, besonders schwer in kaltem Wasser, von dem 1 Theil Salz 1270 Theile bei + 10° zur Lösung bedarf.

Saures jodwasserstoffsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2HJ + 6\dot{H}$ scheidet sich in schönen grossen goldglänzenden Prismen ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Chinidin ansäuert, erwärmt, mit Jodkalium versetzt und erkalten lässt. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schmilzt noch nicht bei + 120° (wobei das Chininbijodat flüssig wird), färbt sich dabei aber durch Verlust an Wasser braungelb und darauf an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder gelb.

De Vry hat diese Verbindung als ein gelbliches, in 90 Theilen Wasser lösliches Salz, und van der Burg in gelben oder hellrothen mikroskopischen Krystallbündeln erhalten.

Salpetersaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ bildet kurze dicke wasserfreie Prismen, die sich in 85 Theilen Wasser von + 15° lösen. Verdunstet man die Lösung zu rasch ab, so scheidet es sich als ein öliges Liquidum aus, was dann zu einem farblosen Firniss erhärtet.

Schwefelsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ bildet zarte weisse Prismen, welche an trockner Luft nicht verwittern, sich am Lichte nicht grün färben, und sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber kaum in Aether lösen. Bei + 10° sind 108 Theile Wasser erforderlich, um 1 Theil des Salzes zu lösen.

Nach Kerner (Jahresb. für 1862 S. 162) bedarf dieses Salz 98 bis 110 Theile Wasser von + 15° und nach Schwarzer (Jahresb. für 1865 S. 156) nur 88 Theile Wasser von + 16° zur Lösung (Beide nennen das Salz schwefelsaures *β Chinidin*).

Hesse hat ferner die Ueberzeugung gewonnen, dass van Heyningen's *schwefelsaures βChinin* ziemlich reines schwefelsaures Cinchonidin, das *βChinin* von demselben dagegen ein Gemenge von Cinchonidin und Chinidin gewesen ist, und dass das *γChinin* von demselben gar nicht existirt, sondern nur ein Gemenge gewesen ist (Jahresb. für 1849 S. 145).

Dieses neutrale schwefelsaure Chinidin wird seit einigen Jahren in Chininfabriken ziemlich rein gewonnen und in den Handel gebracht, zuweilen unter dem Namen „schwefelsaures Chinidin" aber auch ganz oder theilweise für das officinelle schwefelsaure Chinin. Zu einer demnach nöthig gewordenen Prüfung erinnert Hesse an die vorgeschlagenen Methoden von Koch (Jahresb, für 1864 S. 74 u. 75), Mann (Jahresb. für 1863 S. 144), Kerner (Jahresb. für 1862 S. 162) und Schwarzer (Jahresb. für 1865 S. 156). Die von Koch erklärt Hesse für unzulässig, namentlich weil nur ein unreines Chinidin eine grünliche Farbe im Lichte annimmt. Die von Mann ist schon von van der Burg (Jahresb. für 1866 S. 91) als ganz irrthümlich nachgewiesen worden. Die von Kerner wird als vortrefflich anerkannt. Die von Schwarzer wird ohne Kritik speciell beschrieben. — Die ursprünglich von Liebig angegebene Prüfung mit Aether und Ammoniakliquor oder Natron (Jahresb. für 1865, S. 155), so wie die von De Vry (Jahresb. für 1862 S. 43 und für 1857 S. 161) werden nicht erwähnt.

Saures schwefelsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2\dot{H}\dddot{S} + 8\dot{H}$ erzeugt sich, wenn man das vorhergehende neutrale Salz und verdünnte Schwefelsäure zu gleichen Atomen auflöst und die Lösung langsam verdunsten lässt. Er tritt dann in langen, asbestartigen, völlig farblosen Prismen auf, die sich bei + 10° in 8,7 Theilen Wasser lösen.

Unterschwefligsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}\ddot{\bar{S}} + 2\dot{H}$ entsteht durch wechselseitige Zersetzung von salzsaurem Chinidin und unterschwefligsaurem Natron. Es bildet kurze glasglänzende Prismen, die sich bei +10° in 415 Theilen Wasser lösen.

Phosphorsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}NO^{4} + \dot{H}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ entsteht, wenn man das reine Chinidin in der Wärme genau mit Phosphorsäure neutralisirt, und es scheidet sich dann beim Erkalten in kurzen vierseitigen Prismen ab, die kein Krystallwasser enthalten. 1 Theil des Salzes löst sich bei + 10° in 131 Theilen Wasser. Von Alkohol wird es ziemlich schwer aufgelöst. Die Lösungen reagiren sauer.

Weinsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}C^{4}H^{4}O^{5} + \dot{H}$ bildet weisse seidenglänzende Prismen, die sich bei +15° in 38,8 Theilen Wasser lösen.

Saures weinsaures Chinidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2\dot{H}C^{4}H^{4}O^{5} + 6\dot{H}$ erzeugt sich, wenn man das vorhergehende Salz und Weinsäure zu gleichen Atomen in Wasser löst und krystallisiren lässt. Es bil-

det kurze perlmutterglänzende Prismen, die sich bei $+10°$ in 400 Theilen Wasser lösen.

Weinsaures Chinidin-Antimonoxyd $= (C^{40}H^{48}N^2O^4 + \dot{H}C^4H^4O^5) + (\dddot{\bar{S}}b + C^4H^4O^5) + 8\dot{H}$ wird vortheilhafter, wie nach Stenhouse (Jahresb. für 1864 S. 73) erhalten, wenn man von einem beliebigen leicht löslichen Chinidinsalz eine Lösung in warmem Wasser bereitet, die Lösung mit Brechweinstein vermischt und erkalten lässt, wobei sie sich anfangs milchig trübt, aber dann bald das Salz in schönen langen seideglänzenden Nadeln absetzt, die sich bei $+20°$ in 540 Theilen Wasser lösen.

Bernsteinsaures Chinidin $= C^{40}H^{48}N^2O^4 + \dot{H}C^4H^4O^3 + 2\dot{H}$ wird erhalten, wenn man die Lösung der Bernsteinsäure in Wasser mit reinem Chinidin sättigt, die Flüssigkeit stark verdunstet und erkalten lässt, wobei es in sehr feinen weissen Prismen anschiesst, welche bei $+100°$ schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

Essigsaures Chinidin entsteht durch Sättigen von Essigsäure mit reinem Chinidin, liefert aber dann beim Verdunsten nur eine zähe syrupöse Masse, woraus keine Krystalle zu erhalten waren, und wenn daher v. Heyningen aus seinem βChinin ein krystallisirtes essigsaures Salz erhalten hat, so kann dieses nur essigsaures Cinchonidin gewesen seyn, weil ja sein βChinin nur ein Gemisch von Cinchonidin und Chinidin war.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinidin scheidet sich in schönen goldglänzenden Prismen ab, wenn man eine schwach angesäuerte Lösung von einem Chinidinsalz erwärmt und mit Kaliumeisencyanür versetzt. Sind die Lösungen concentrirt, so entsteht nur ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Durch die schönen Resultate, welche Hesse bei seinen vieljährigen gründlichen Nachforschungen über die Chinabasen bereits erzielt hat, und welche ich hier und in den vorhergehenden Jahresberichten fortwährend mitzutheilen Gelegenheit hatte, erfahren nicht allein unsere Kenntnisse über dieselben eine klare und sichere Begründung, sondern es bekommt durch sie bei ihrer Zusammenlegung auch die Ansicht von De Vry (Jahresb. für 1864 S. 72) eine sehr entscheidende Bestätigung, dass alle mit den verschiedensten Namen aufgestellten wahren Chinabasen, in so weit sie *natürlich* in echten Chinarinden vorkommen, auf nur 4 reducirt werden müssten, nämlich auf

Chinin und *Chinidin* (beide $= C^{40}H^{48}N^2O^4$)

Cinchonin und *Cinchonidin* (beide $= C^{40}H^{48}N^2O^2$)

in der Art, dass das Chinidin eine isomerische Modification von dem Chinin und das Chinodin eine isomerische Modification von dem Cinchonin ist. Vergessen wir daher alle anderen für die beiden isomerischen Modificationen aufgestellten Namen, und behalten wir daher nur jene einfachen Namen dafür! Sie können ja nicht irre führen, wenn man einmal der Endigung „idin" den Begriff einer isomerischen Modification beilegt, und den künstlich daraus

erzielten Producten können dann andere kennzeichnende Namen gegeben werden, wie Pasteur ein Chinicin und ein Cinchonicin aufgestellt hat.

Ich hoffe und wünsche, dass der verdienstvolle Hesse es mir daher nicht übel deuten wird, wenn ich im Jahresberichte für 1865 S. 152 die von ihm „Chinidin" genannte Base als *Cinchonidin* und hier das „Conchinin" als *Chinidin* aufgeführt habe.

Auf eine eben so gründliche Revision harren jedoch *einerseits* auch noch *Cusconin* und das *Cinchonidin* von Wittstein, welche beiden Chinabasen eine andere und ihnen eigenthümliche Zusammensetzung haben sollen, aber noch nicht als sicher gestellt oder genügend characterisirt anzusehen seyn dürften, und *anderseits* die amorphen Modificationen von Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, welche ich am Schluss des folgenden Artikels „Cinchonidinum" anführen werde.

Cinchonidinum. Den über das *Cinchonidin* = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$ im Jahresberichte für 1865 S. 152 mitgetheilten Resultaten fügt Hesse (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLVII, 241) noch einige neuere Erfahrungen darüber hinzu. Zunächst schliesst er dem bereits schon beschriebenen

Neutralen weinsauren Cinchonidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2} + \dot{H}C^{4}H^{4}O^{5}$ $2\dot{H}$ noch ein dem tetraschwefelsauren Cinchonidin entsprechendes

Tetraweinsaures Cinchonidin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2} + 4\dot{H}C^{4}H^{4}O^{5} + 6\dot{H}$ an, welches erhalten wird, wenn man das neutrale Salz mit der 10fachen Menge Wasser erhitzt und dann Weinsäure hinzusetzt, bis fast alles aufgelöst ist. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit schiesst das saure Salz beim Erkalten in schönen, langen, weissen Prismen an. Mit Wasser zersetzt sich dieses Salz in das neutrale und in sich lösende Weinsäure, welche etwas von dem sauren Salz unzersetzt in Lösung behält, woraus folgt, dass ein *zweifach-weinsaures* Cinchonidin nicht existirt.

Dieses tetraweinsaure Cinchonidin ist für das Cinchonidin selbst sehr characteristisch und kennzeichnend, weil sowohl Chinin und Chinidin als auch das primäre Cinchonin höchstens nur zweifach-weinsaure Salze bilden, von denen die mit Chinidin und Cinchonin in Prismen krystallisiren, dagegen das von reinem Chinin als eine syrupöse Masse erhalten wird.

Die Weinsäure kann die Fällung durch Ammoniak weder beim Chinin und Chinidin noch beim Cinchonin und Cinchonidin verhindern.

Das tetraweinsaure Cinchonidin verliert bei + 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei + 170° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche sich bald darauf unter Blasenwerfen dunkler färbt, und dabei geht das Cinchonidin in eine amorphe Modification über, welche durch Auflösen der Masse, Entfärben mit Thierkohle, Filtriren, Fällen, Auflösen in Alkohol und Verdunsten rein erhalten werden kann. Dieses

Amorphe Cinchonidin bleibt dabei als ein farbloser Firniss zurück, der mit Salzsäure etwas Kohlensäure entwickelt und die

neutrale Lösung darin wird nicht durch Seignettesalz gefällt. Es kann Ammoniak austreiben und ist daher eine stärkere Base wie das krystallisirbare Cinchonidin, kommt darin aber mit dem amorphen Cinchonin überein und ist damit vielleicht identisch.

Eine solche amorphe Modification hat Hesse auch vom Cinchonin und von dem Chinidin (wie oben angeführt wurde) erhalten. Es wäre daher zu wünschen, dass sie alle neben einander genauer characterisirt würden, zumal ihnen die amorphe Chinabase angehören könnte, welcher De Vry, als in Chinarinden natürlich vorkommend, auf die Spur gekommen ist, und weil sie auch in dem Chinoidin eine Rolle zu spielen scheinen (Jahresb. für 1866 S. 279).

Chinoidinum citricum. Das *citronensaure Chinoidin* ist nach Jobst (Buchn. N. Repert. XVII, 386) neben dem schwefelsauren Chinoidin ein erst in neuester Zeit, namentlich in Italien beliebt gewordenes Arzneimittel gegen Wechselfieber geworden. Da aber dasselbe bisher für diesen Zweck nur in Extractform hergestellt worden war, so hat er sich bemüht, dasselbe in einer besseren Gestalt darzustellen, und ist ihm solches auch gelungen. Das Verfahren theilt er speciell nicht mit, aber er gibt von dem erzielten Präparat an, dass es reines und constantes citronensaures Chinoidin sey, das Ansehen von citronensaurem Eisenoxyd in der bekannten Blätterform besitze, sich sehr leicht in Wasser löse, vollständig verbrenne, nur in feuchter Luft etwas zusammenbacke, und dass man es daher am sichersten in gut schliessenden Gläsern aufbewahre.

Dieses Präparat wird von Jobst um 10 Mal billiger im Preise, als citronensaures Chinin, angeboten.

Caffeinum. Ueber das *Caffein* findet sich in Hager's Centralhalle IX, 421 ein mit —g— unterzeichneter Artikel, nach welchem diese Base, je nachdem sie aus Caffee oder Thee hergestellt worden ist, sowohl eine gleiche Zusammensetzung als auch gleiche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen kann, aber unerwartet genug in ihren Wirkungen auf den lebenden Organismus als sehr verschieden auftritt, so dass Caffein und Thein wohl chemisch und physicalisch gleich, aber pharmacodynamisch nur isomerische Modificationen darstellen, wir mithin Caffein und Thein als Heilmittel strenge zu unterscheiden haben.

Dieser merkwürdige Fall steht übrigens nicht allein da, ein Seitenstück dazu betreffen *Atropin* und *Daturin* (Jahresb. für 1850 S. 107 und für 1852 S. 46 und 133). Mir will es jedoch noch nicht scheinen, dass wir diese beiden Fälle von pharmacodynamischer Isomerie schon als ausgemachte Thatsachen betrachten können, und dürfte wohl erst noch eine gründliche chemische Erforschung darüber entscheiden müssen, ob nicht geringe Differenzen in der Zusammensetzung die Grundursache davon sind.

Der Verfasser des citirten Artikels hat selber 0,25 Grammen von selbst aus Caffee bereiteten Caffein und 0,25 Grammen von

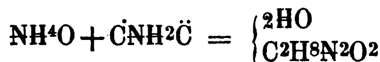
selbst aus Thee bereiteten Thein beim Schlafengehen eingenommen und eine verschiedene Wirkung davon erfahren: das Thein vermehrte in weit geringerem Grade die Secretion der Nieren, wie das Caffein; das Thein bewirkte ferner Aufregung, vermehrten Puls und eine ziemlich schlaflose Nacht, ohne aber am folgenden Tage irgend eine Nachwirkung zu hinterlassen. Das Caffein dagegen wirkte heftig auf die Nieren, erzeugte heftige Congestion nach dem Kopfe, Eingenommenheit des Kopfes und eine gewisse Dumpfheit im Sensorismus.

Auf diese Erfahrungen legte der Verfasser in der Meinung, dass Caffein und Thein völlig gleiche Körper seyen, noch kein Gewicht, bis er zu ihrer Mittheilung veranlasst wurde, als er im „Archiv de physiologie normale et pathologique 1868“ ganz ähnliche Beobachtungen über die ungleichen Wirkungen von Caffein und Thein gelesen hatte, über die ich aber hier ein specielleres Referat der Toxicologie anheim gebe.

Ureum. Bei der Bereitung des *Harnstoffs* nach der gewöhnlichen Methode (Jahresb. für 1848 S. 134) bekam Williams (Journ. of the Chemie Soc. 2 Ser. VI, 63) immer nur eine geringe Ausbeute, und suchte er daher eine zweckmässigere Bereitungsweise zu ermitteln, die er auch in dem folgenden Verfahren gefunden zu haben angibt:

Man schmilzt käufliches Cyankalium in einem flachen eisernen Topf oder Kessel bei möglichst geringem Feuer und oxydirt es dann in bekannter Weise mit Mennige. Die dann erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit salpetersaurem Baryt ausgefüllt, der niedergefallene kohlensaure Baryt abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist nun cyansaures Bleioxyd, was man nach dem Sammeln, Auswaschen und Trocknen beliebig lange unverändert aufbewahren kann. Will man Harnstoff daraus darstellen, so vermischt man es mit schwefelsaurem Ammoniak und digerirt die Mischung kurze Zeit. Es erzeugt sich dabei schwefelsaures Bleioxyd, was man abfiltrirt, und eine Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd, welches sich in bekannter Weise schon dabei und nachher völlig beim Verdunsten in Harnstoff umsetzt, der nun nach angemessener Concentration reichlich und rein aus der Flüssigkeit anschiesst.

Der Harnstoff = $C^2H^8N^2O^2$ kann ferner, wie Basarow (Zeitschrift für Chemie N. S. IV, 204) entdeckt hat, auch durch Erhitzen von *carbaminsaurem* Ammoniumoxyd = $NH^4O + \dot{C}NH^2\ddot{C}$ in in einer verschlossenen Röhre bis auf + 130° bis 140° künstlich erzeugt werden. Das Salz zerfällt dabei nach



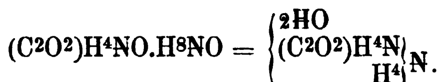
$$NH^4O + \dot{C}NH^2\ddot{C} = \begin{cases} 2HO \\ C^2H^8N^2O^2 \end{cases}$$

ganz vollständig in 2 Atome Wasser und in 1 Atom Harnstoff. Das dazu nöthige carbaminsaure Ammoniumoxyd kann leicht rein

erhalten werden, wenn man Ammoniakgas und Kohlensäuregas zugleich in absoluten Alkohol einleitet, wobei es sich erzeugt und abscheidet.

Auch das käufliche kohlensaure Ammoniak, welches bekanntlich sesquicarbaminsaures Ammoniumoxyd ist, liefert in der angeführten Weise erhitzt schon vielen Harnstoff.

Basarow betrachtet, gleichwie Kolbe, den Harnstoff als das Amid der Carbaminsäure und erklärt daher die Bildung desselben nach folgender Gleichung:



$$(C^2O^2)H^4NO.H^8NO = \begin{cases} 2HO \\ \left.\begin{matrix}(C^2O^2)H^4N \\ H^4\end{matrix}\right\} N. \end{cases}$$

Auf diese Weise dürfte der Harnstoff wahrscheinlich viel einfacher und billiger, wie bisher, darzustellen seyn.

3. Glucoside oder Glycoside.

Digitalinum. Die über das *reine Digitalin* im vorigen Jahresberichte, S. 205—300, mitgetheilten Angaben von Nativelle haben von pharmacologischer und therapeutischer Seite her eine völlige Bestätigung erfahren, und ist auch Nativelle's Bereitungsweise desselben bereits schon von dem „Codex medicamentarius etc. Paris 1866“ gesetzlich vorgeschrieben worden. Schroff (Wochenblatt der K. K. Gesellschaft der Aerzte in Wien für 1868, Nr. 1 bis 4 und 20—22. Auch „Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 98—104, 120—129) sah auf der letzten Pariser Weltausstellung eine Probe von dem krystallisirten Digitalin, die er für die Krone unter den aufgestellten chemisch-pharmaceutischen Präparaten erklärt, und welche ihn veranlassten, vergleichende pharmacologische Versuche mit demselben so wie mit dem *amorphen Digitalin* von Homolle (Jahresb. für 1845 S. 36), welches bekanntlich bisher allgemein therapeutisch angewandt worden ist, mit dem sorgfältig bereiteten Digitalisblätterpulver und mit dem *Digitalisextract* von Grandval, worüber weiter unten im Artikel „Extracta vacuo parata“ noch einige weitere Bemerkungen vorkommen, anzustellen, um deren relative Wirksamkeit und Dosen sicher zu ermitteln und festzustellen. Das reine Digitalin zu diesen Versuchen war von Prof. Schneider sorgfältig nach dem französischen Codex bereitet und das amorphe Homolle'sche von Merck in Darmstadt bezogen worden. Die Resultate bestehen nun darin, dass ein Theil des reinen Digitalins dieselbe Wirkung hervorbringt, wie 2½ Theile des amorphen Digitalins von Homolle, wie 60 Theile Digitalisblätterpulver, und wie 15 Theile des Digitalisextract von Grandval. — 1 Theil des amorphen Digitalins von Homolle ist demnach in der Wirkung gleichwerthig mit 24, und 1 Theil des Grandval'schen Extracts mit 4 Theilen Digitalisblätterpulver.

Die von dem französischen Codex auf Nativelle's Angaben gegründete Vorschrift zur Bereitung des reinen Digitalins hat Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 271) in lateinischer Sprache verfasst und in derselben Sprache auch die Vorschrift der „British Pharmacopoeia von 1867" zur Vergleichung darauf folgen lassen:

a) Digitalina Pharm. gallicae recentioris.

R. Fol. Digit. purp. pulv. P. 200.
Irroratas
Aquae destillatae P. 300
immitte in vas percolatorium. Affunde paulatim Aquae destillatae q. s., ut colaturae P. 600, ponderis specif. minimum 1,050 efficiantur. Colatura, admixtis
Aceti plumbici P. 50,
filtretur et commisceatur cum
Natri carbonici P. 8
Natri phosphorici ammoniacalis P. 4
antea in Aqua solutis. Denuo filtra et colaturae adde
Acidi tannici P. 8
antea in Aqua solutas. Praecipitatum inde exortum filtro collige et, admixtis
Plumbi oxydati P. 5
Carbonis animalis P. 10
exsicca, dein
Spir. Vini rectificatissimi q.s.
massam siccam exhauri. Liquor spirituosus ad siccum evaporet, quod remanet
Chloroformii q.s.
resolvendo. Solutio chloroformica ad evaporationem spontaneam reponatur. Massa neutralis inde remanens, speciei resinosae, odoris proprii et magnae amaritiei, servetur.

Gerade durch die Behandlung mit dem Chloroform wird hier die Reinheit des Digitalins erzielt.

b) Digitalina Pharm. Briticae recentioris.

R. Fol. Digital. pulv. P. 1140
Exhauriantur digerendo per horas viginti quatuor calore 49° C.
Spirit. Vini rectificatissimi q.s.
et in vase depulsorio colatura efficiatur. Spiritu Vini maxima ex parte destillando elicito, calore balnei aquae tamdiu evapora, quamdiu Spiritus Vini avolat. Residuum extractiforme solve in
Aquae destillatae P. 142
quibus antea admixtae sunt
Acidi acetici (p. spec. 1,044) P. 14.
Liquorem cum
Carbonis animalis dep. P. 7
digere, et post filtrationem dilue
Aquae destillatae
ea quantitate, ut Partes 570 expleantur. Tum liquor instillando
Ammonii caustici soluti q.s.
accurate neutralisatus commisceatur cum

Acidi tannici P. $10^{1}/_{3}$

antea solutis

Aquae destillatae P. 85.

Praecipitatum inde exortum collige, aquae destillatae paulo ablue et, addita para quantitate Spiritus Vini terendo in mortario commisce cum

Plumbi oxydati P. 8.

Mixturae in lagenam ingestae denuo admisce

Spirit. Vini rectificatissimi P. 115

tum digere per horam unam calore 71° C. Quo facto immisce

Carbonis animalis dep. P. 8

Postremo filtra, liquorem calore balnei aquae evaporando ad siccum redige, et massam remanentem Aethero puro iterum iterumque ablue.

Sint massae porosae mamilllaformes aut lamellares, albae, odoris expertes, valde amarae, facile solubiles in Spiritu Vini, fere insolubiles in Aqua atque in Aethere. Dosis: 1 ad 2 Milligrammata.

Unter dem erwähnten Vas depulsorium s. percolatorium ist ein Deplacirungs-Apparat zu verstehen.

Diese Vorschrift schliesst demnach kaum eine Veränderung in der Bereitungsweise von Homolle ein.

Den über das *Digitalin* im vorigen Jahresberichte S. 294 mitgetheilten Resultaten aus der Untersuchung von Nativelle schliessen sich ferner Erfolge neuer Versuche von Lefort (Journ. de Pharmac. et de Chim. 4 Ser. VI, 424) an, welche im Allgemeinen Nativelle's Angaben bestätigen und eine Verbesserung in der Bereitung ergeben.

Bekanntlich hatte Lefort (Jahresb. für 1864 S. 195) zwei Digitalinarten, ein *lösliches deutsches* und ein *unlösliches französisches* aufgestellt und er findet jetzt, dass das erstere dem *amorphen Digitalin* und das letztere dem *krystallisirbaren Digitalin* von Nativelle entspricht, und hält er dafür, dass dieses letztere nur als Heilmittel verwandt werden sollte, weil es immer leicht rein und von constanter Beschaffenheit erhalten werden könne und weil es das primitive Product der Digitalis zu seyn scheine, woraus das lösliche Digitalin seinen Ursprung nehme (worüber Nativelle aber sich dahin ausspricht, dass beide Digitaline in keinem genetischen Zusammenhang ständen), und in Folge dessen das relative Verhältniss zwischen dem unlöslichen und löslichen Digitalin in den verschiedenen Theilen der Pflanze je nach ihrer Entwickelungsstufe und anderen cosmischen und anderen terrestrischen Einflüssen mehr oder weniger variiren werde.

Lefort glaubt, dass man das deutsche lösliche Digitalin vielleicht aus dem Digitalissamen bereite, während in Frankreich das unlösliche Digitalin immer nach Homolle's Vorschrift aus den Digitalisblättern dargestellt werde.

Das *unlösliche Digitalin* ist, wie Nativelle zuerst gezeigt hat, regelmässig krystallisirbar, und es besitzt die Eigenschaft, mit Salzsäure dunkelgrün gefärbt zu werden, unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs der Digitalispflanze.

Lefort erklärt die von Nativelle angegebene Bereitungsweise dieses Digitalins für die zweckmässigste, hat aber darin doch noch eine

Verbesserung ermittelt, welche darin besteht, dass man da Bleiessig und kohlensaures Natron anwendet, wo Nativelle Bleizucker und phosphorsaures Natron fordert, und überhaupt die Bereitung in der folgenden Art ausführt:

Man übergiesst 1 Kilogramm gepulverter Digitalisblätter mit 1 Liter 82procentigem Weingeist und 1 Liter reinem Wasser, digerirt sie damit einige Stunden lang bei +40 bis 50° und dann noch bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang, bringt nun die Masse in einen Deplacirungs-Apparat, lässt den Auszug abtropfen und dann noch so lange von derselben Weingeist- und Wassermischung durchgehen, bis dieselbe farb- und geschmacklos durchgeht. Die vermischten Auszüge werden mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welches nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf, gefällt und wieder filtrirt. Das Filtrat wird durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis zu 100 Cub.-Cent. verdunstet, nach dem Erkalten mit einer Lösung von Gerbsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht und damit 24 Stunden lang ruhig gestellt. Das dann ausgeschiedene gerbsaure Digitalin, welches sich in Gestalt einer braunen pechartigen Masse abgesetzt hat, wird mit lauwarmem Wasser einige Male ausgewaschen, mit seiner gleichen Gewichtsmenge fein geriebener Bleiglätte gleichförmig durchgearbeitet, die Mischung einige Stunden oder so lange auf einem Wasserbade behandelt, bis sie pulverig geworden ist, worauf man sie mit 82procentigem Alkohol extrahirt, welcher daraus sowohl dieses krystallisirbare als auch das amorphe Digitalin (Digitalein) auflöst. Der filtrirte Auszug ist blassgelb gefärbt und man sucht ihn mit reiner Thierkohle zu entfärben, die man aber nach dem Abfiltriren noch mit Alkohol behandelt, bis dieser geschmacklos durchgeht, weil sie etwas Digitalin eingesogen enthält. Wird dann die entfärbte Lösung auf dem Wasserbade oder freiwillig verdunsten gelassen, so scheidet sich das Digitalin in Krystallen daraus ab, und in der Mutterlauge davon ist dann das amorphe lösliche Digitalin enthalten.

Ich habe hier das unlösliche und krystallisirbare Product *Digitalin* und das lösliche amorphe dagegen *Digitalein* genannt, während Nativelle diese Namen umgekehrt gebraucht, und zwar aus dem Grunde, weil das krystallisirbare Präparat doch wohl nur für die medicinische Verwendung gefordert werden dürfte, und wir für ein solches officinelles Präparat doch wohl immer den Namen Digitalin gebrauchen werden.

In Rücksicht auf die Wirkungen im lebenden Organismus betrachtet Lefort beide Körper, ungeachtet neben einander in einerlei Pflanze und in genetischer Beziehung zu einander stehend, doch nicht als völlig gleich, sondern analog ungefähr so verschieden, wie Chinin und Cinchonin in der China und zwar in der Art, dass

das krystallisirbare Digitalin in dieser Beziehung dem Chinin entsprechen würde.

Nachdem jetzt so die Existenz des krystallisirbaren Digitalins wohl ausser Frage gestellt worden ist, muss nun auch noch eine gründlichere chemische Untersuchung auf seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung hinzukommen, da das amorphe Digitalein vielleicht nicht damit nur isomerisch ist und die davon im vorigen Jahresberichte S. 301 mitgetheilte Analyse desselben doch wohl noch nicht auf dieses krystallisirbare Digitalin bezogen und selbst für das amorphe Digitalin als bestätigt und entschieden angesehen werden kann.

4. Eigenthümliche organische Körper.

Cantharidinum. Vom *Cantharidin* soll man nach Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 710) 1/6 bis 1/5 mehr als nach allen bisher angegebenen Methoden erhalten, wenn man dieselben unmittelbar nach dem Tödten durch Aether mit 1 1/2 Unze fein pulverisirtem Schwerspath und 1/2 Drachma verdünnter Schwefelsäure auf 1 Pfund derselben zu einem gleichmässigen Brei verreibt, diesen dick auf Glasplatten ausstreicht und in einem Glashafen, auf dessen Boden eine 3 Zoll hohe Schicht von kleinen Chlorcalciumstücken gebracht und dessen obere Oeffnung mit nasser Blase überbunden worden ist, bei +30 bis +35° rasch austrocknet, die trockne Masse fein reibt und mit (auf 1 Pfund Canthariden) 1/2 Unze gebranntem Kalialaun vermischt. Die weitere Behandlung ist nicht speciell angegeben worden, aber sie wird offenbar in der gewöhnlichen Extraction des Cantharidins mit Aether oder Chloroform etc. bestehen, indem Werner im Eingange seiner Mittheilung sagt, dass seine Methode sich von allen bisher befolgten nur durch die erwähnte Vorbereitung unterscheide. Feiste und wohlgenährte Canthariden sollen etwas weniger Cantharidin liefern, wie andere.

Alloxanum. Zur Bereitung des *Alloxans* gibt Liebig (Ann. der Chem. u. Pharmac. CXLVII, 366) die folgende neue vortheilhafte Bereitungsweise an:

Man vermischt eine beliebige Menge Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht mit 8 bis 10 Theilen heissem Wasser, trägt in das +60 bis 70° warme Gemisch kleine Portionen von Harnsäure nach einander, bis am Ende die Flüssigkeit eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat (diese Operation nimmt man in einem hohen Becherglase vor, weil bei jedem Zusatz ein heftiges Aufschäumen erfolgt). Die Flüssigkeit wird dann noch zum Sieden erhitzt und filtrirt, und sie enthält nun bereits das Alloxan. Man versetzt sie so lange mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, die mit ihrem gleichen Volum Salzsäure vermischt worden ist, bis sich

kein dadurch erzeugtes Alloxantin mehr ausscheidet, was man auch daran erkennt, dass ein Zusatz von Zinnchlorür die Flüssigkeit gelb färbt.

Das ausgeschiedene Alloxantin wird abfiltrirt, ausgewaschen (wenn das Wasser milchig trübe durchgehen sollte, so wird dem Waschwasser etwas Salzsäure zugesetzt) und getrocknet. Man reibt es hierauf mit Mischung aus 2 Theilen Salpetersäure von 1,5 und 1 Theil Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht zu einem dicken Brei an und lässt denselben, welcher anfangs reichlich salpetrige Säure entwickelt, einige Tage oder so lange unter zeitweiligem Durchrühren stehen, bis etwas davon sich leicht und völlig in Wasser löst. Das Alloxantin hat sich dann wieder in Alloxan zurückverwandelt. Man lässt nun daraus die saure Lauge von einem Ziegelstein einsaugen und ihn auf demselben so lange liegen, bis er völlig trocken geworden ist. Durch angemessenes Erhitzen unter Rühren in einer Porcellanschale befreit man ihn endlich von aller noch anhängenden Salpetersäure.

Man hat nun reines Alloxan, ungefähr in der Menge, welche eine Berechnung nach der angewandten Harnsäure ergibt, und man kann es dann auch noch mit heissem Wasser in regelmässigen Krystallen darstellen, die ganz farblos und wasserklar werden und sich beim Aufbewahren unverändert erhalten sollen, welcher Angabe jedoch, da sie doch offenbar das krystallisirte wasserhaltige Alloxan $=C^4H^4NO^5+3\dot{H}$ betrifft, die Erfahrungen von Baumert, Heintz etc. (Jahresb. für 1861 S. 162) widersprechen.

Diese Bereitungsweise ist ohnstreitig viel bequemer wie alle früheren, welche, gleichwie die theoretischen auch für diese neue Methode gültigen Verhältnisse in den Jahresberichten für 1846 S. 116 und für 1853 S. 116 bereits mitgetheilt worden sind.

Die von dem Alloxantin abgegossene Zinn-haltige Flüssigkeit kann ausserdem immer wieder anwendbar gemacht werden, wenn man sie mit etwas Salpetersäure versetzt, bis zur Syrup-Consistenz verdunstet und erkalten lässt. Es scheiden sich dann schöne grosse Krystalle von Ammonium-Zinnchlorid aus, die man auf einem Trichter abtropfen lässt, wieder in Wasser löst und mit granulirtem Zinn behandelt, was sich leicht darin auflöst, und nach der Sättigung damit hat man wieder anwendbares Zinnchlorür.

5. Alkohole.

a. Dreiatomige Alkohole.

Cellulinum. Ueber die geringen Mengen von fremden Substanzen, welche das *Cellulin* in der Baumwolle

Gossypium mechanisch einschliesst, sind von Schunck (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1106) Versuche angestellt worden.

Durch Bleichen verliert die Baumwolle ungefähr 5 Procent an Gewicht, aber durch Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kann man ihr nur 0,33 bis 0,48 Procent von Körpern entziehen, welche sich dann durch Schwefelsäure daraus in Gestalt eines hellbraunen, flockigen Niederschlags ausfällen lassen, und in diesem Niederschlage fand Schunck 1) eine Art *Pflanzenwachs*, welches bei +83 bis 84° schmolz; 2) eine *fette Säure*, welche bei +35° schmolz und welche als Margarinsäure (soll wohl „Palmitinsäure" heissen) angesehen wird; 3) *Farbstoffe*, 4) *Pektinsäure* und 5) spurweise einen *Proteinstoff*.

Durch Versuche hat Schunck ferner gezeigt, dass diese Körper mit Salpeter-Schwefelsäure kein Product hervorbringen, welches der aus der Baumwolle bereiteten Schiesswolle die Eigenschaft ertheilt, sich freiwillig zu zersetzen (wie sie aber der sicheren Herstellung einer guten Schiesswolle sehr hinderlich sind, ist hinreichend bekannt, und wahrscheinlich nimmt die Sodalösung auch einen zarten Ueberzug von Korkstoff hinweg).

Vom Cellulin oder dem Zellstoff hat ferner Peltz (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 798) 3 Substitutions-Producte mit Salpetersäure vorgeführt und für sie die Bereitungsweisen angegeben, welche er nach einer vieljährigen Beschäftigung damit als sicher erkannte.

Nach den Resultaten, welche Crum und, wie Ref. hinzufügt, insbesondere auch Béchamp (Jahresb. für 1854 S. 146), Hadow (Jahresb. für 1855 S. 121 und für 1862 S. 172) und Guignet (Jahresb. für 1864 S. 197) bei ihren Studien über die chemische Natur dieser Körper erhalten haben, nimmt auch Peltz und zwar wohl mit Recht an, dass sie keine sogenannte Nitroverbindungen seyen, sondern Cellulin repräsentiren, worin verschiedene Wasseratome gegen eine entsprechende Anzahl von Atomen der Salpetersäure ausgewechselt worden, sie also wahre Substitutionsproducte von Cellulin sind.

Wie auch schon vielseitig darin eine Nothwendigkeit zum Gelingen der Bereitung dieser Verbindungen erkannt worden ist, dass man 1) eine möglichst reine, fein gezupfte und durch Maceriren mit schwacher Natronlauge, Auswaschen und Trocknen von einem Ueberzuge von Korkstoff befreite Baumwolle dazu verwendet, und 2) die Concentration, Dauer und Temperatur der Einwirkung des Säuregemisches auf dieselbe gehörig beachtet, so fordert auch Peltz ganz entschieden eine genaue Beobachtung dieser Erfahrungsregeln. — Die von Demselben abgehandelten Verbindungen sind nun:

a. *Pyroxylin* oder die wahre Schiesswolle, für welche Peltz die Formel $C^{24}H^{30}O^{15}+5NO^{5}+2\dot{H}$ annimmt, er hat sie jedoch selbst nicht analysirt, nennt sie das „Pentanitrat der Cellulose" und gibt dafür die folgende Bereitung:

Man vermischt 6 Theile Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und 6 Theile Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew., lässt völlig er-

kalten, arbeitet eben so sorgfältig wie gleichförmig 1 Theil der präparirten Baumwolle hinein, lässt mit einer Glasscheibe bedeckt 2 Stunden lang in einer Temperatur von +15° ruhig stehen, bringt alsdann die Masse in eine grosse Menge von kaltem Wasser, wäscht sie nach gehörigem Vertheilen darin und Ausdrücken so lange mit Wasser, bis dieses nicht mehr Lackmus röthet, zupft sie nun auseinander und lässt trocknen, zuletzt höchstens bei +30°.

Die so hergestellte Schiesswolle ist im Aeusseren nicht bemerkbar von Baumwolle verschieden, nur etwas härter und knirschend im Anfühlen. Sie ist farblos und geruchlos. Beim polarisirten Lichte erscheinen die Fäden weniger hell und ohne das von der Baumwolle bekannte Farbenspiel. Sie löst sich in Aceton, Essigäther und bei schwacher Erwärmung auch in Schwefelsäure von 1,5 spec. Gewicht (nicht auch in Schwefeläther?), aber nicht in Methyl-Alkohol. Sie löst sich auch in Kalilauge und die Lösung enthält salpetersaures und etwas kohlensaures Kali, wird aber weder durch Wasser noch Säuren gefällt. Sie entzündet sich bei +160° und verpufft auf weissem Papier, wenn man sie darauf über der Spiritusflamme erwärmt, ehe sich das Papier darunter bräunt. Sie explodirt beim Schlag mit einem harten Körper, jedoch nur an der Stelle, welche der Schlag trifft, und dabei erzeugen sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxydgas und Cyan. Sie hat eine 4 Mal grössere Kraft wie Schiesspulver und erzeugt beim Abschiessen keinen Rauch, aber dennoch hat sie andere Uebelstände im Gefolge, wegen welcher man in Kriegen keinen Gebrauch davon macht. Nach Böttger kann man durch sie ätzende Flüssigkeiten, namentlich starke Säuren, klar filtriren und nach Johnson werden Bernstein, Harz, Schwefel etc. durch Reiben mit der Schiesswolle positiv elektrisch, während sie bekanntlich durch Reiben mit thierischer Wolle negativ elektrisch werden. — Aus ihr entsteht das

b. *Tetranitrat der Cellulose* $= C^{24}H^{32}O^{16} + 4NO^5 + \dot{H}$ (ebenfalls nicht nach eigner Analyse aufgestellt), wenn man die vorhergehende Schiesswolle 12 bis 14 Stunden lang mit Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gewicht behandelt, die dann gelb gefärbte Flüssigkeit (welche salpetersaures Ammoniak enthält) abgiesst, auswäscht und trocknet. Diese Verbindung löst sich in Alkohol enthaltenden Aether nur theilweise. — Das

Kolloxylin oder, wie es Peltz nennt, Trinitrat der Cellulose $= C^{24}H^{34}O^{17} + 3NO^5$ (ebenfalls nicht nach eigner Analyse aufgestellt) ist die für die Bereitung von Collodium und für die Photographie so wichtig gewordene Verbindung, deren Herstellung ganz besonders die Befolgung der oben angeführten Regeln bedarf, und ist Peltz unter gehöriger Beachtung derselben der Ansicht, dass die von Mann (Jahresb. für 1853 S. 118) dafür angegebenen Vorschriften durch keine andere erreicht werde, dass ein Misslingen derselben nur in einer ungenügenden Befolgung jener Regeln seinen Grund gehabt haben könne, dass aber Mann, zu-

folge einer mündlichen Unterredung mit demselben, dabei doch noch gewisse Handgriffe anwende, welche er geheim halte.

Die Vorschrift, welche Mann unter Anwendung von Salpeter und Schwefelsäure angibt, steht nach Peltz der von Demselben empfohlenen Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure in so fern nach, als die breiförmige Mischung von Salpeter und Schwefelsäure keine so gleichförmige Einarbeitung der Baumwolle und Einwirkung auf dieselbe gewähre, und dass darin die Ursache zu suchen sey, warum das damit erzielte Kolloxylin nicht immer gleich beschaffen und zu Collodium anwendbar befunden worden sey, welche Erfahrung auch er dabei gemacht habe. Dagegen hat er nach dem zweiten Verfahren von Mann immer ein gutes und constantes Pyroxylin erhalten, wenn er *entweder* 6 Theile Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht mit 6 Theilen Schwefelsäure von 1,83 specif. Gewicht, *oder* 7 Theile Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht mit 8 Theilen Schwefelsäure von 1,83 specif. Gewicht vermischte, in jede dieser beiden Mischungen 1 Theil gut präparirter Baumwolle sorgfältig einarbeitete, die Masse mit dem ersten Säuregemisch 12½ Stunde lang bei +15° ruhig stehen liess, die Masse dann mit vielem kalten Wasser zertheilte, das dabei sich aussondernde Kolloxylin völlig auswusch, dann noch mit reinem Wasser 6 Stunden lang kalt maceriren liess, nun sammelte und bei +30° trocknete.

Nach dieser Methode bekam er von 1 Theil Baumwolle 1,5 bis 1,6 eines Kolloxylins, welches nichts zu wünschen übrig liess. Es löste sich immer vollkommen in einem wasserfreien Gemisch von Aether mit etwas Weingeist, und brachte damit ein Collodium hervor, welches beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine völlig klare und durchsichtige Haut zurückliess. Wenn diese Collodiumhaut nicht völlig durchsichtig ausfällt, so hat solches in einem zu grossen Gehalt an Wasser in dem Aether-Alkoholgemisch seinen Grund, wodurch die Haut selbst weisse Flecke bekommen kann. Setzt ferner das damit bereitete Collodium einen Bodensatz ab, so ist das dazu verwandte Kolloxylin nicht regelrecht bereitet. Sollte sich das Kolloxylin aber einmal in dem richtigen Aether-Alkoholgemisch träge auflösen, so wird es darin, vorausgesetzt, dass es sonst richtig bereitet und beschaffen war, sehr leicht und klar auflöslich, wenn man es mit Wasser durchfeuchtet, dann so oft zwischen neuem Löschpapier presst, bis dieses nicht mehr davon feucht wird, und dann noch mit dem geringen Rest an Wasser sogleich in das Gemisch bringt.

Ein richtiges Kolloxylin verändert sich weder durch Alter noch durch Licht noch durch Feuchtigkeit der Luft. Auf Papier liegend über der Spiritusflamme erhitzt, brennt es ruhig und ohne jeden Rückstand ab, ohne dabei wie das obige Pyroxylin zu verpuffen. — An diese 3 Verbindungen schliesst Peltz endlich das

Xyloidin unter dem Namen *Mononitrat* (Mononitrikat in der Abhandlung ist wohl ein Druckfehler?) *der Cellulose* = $C^{12}H^{18}O^{9} + NO^{5}$ (ebenfalls ohne eigne Analyse aufgestellt). Da aber dieser

Körper wohl eine analoge Bedeutung hat, aber wie schon Braconnot lehrte, aus Stärke mit Salpetersäure entsteht, so kann er den Verbindungen von Cellulin wohl nicht angereiht werden, um so mehr, da Béchamp (Jahresb. für 1862 S. 172) noch eine zweite derartige Verbindung von Stärke $= C^{12}H^{16}O^{8}+2NO^{5}$ hervorgebracht und characterisirt hat.

Nach dem, was frühere Untersuchungen über die Zusammensetzung der verschiedenen Substitutionsproducte des Cellulins mit Salpetersäure ergeben haben, bedürfen die angenommenen Formeln wohl noch einer Berichtigung, indem z. B. das Kolloxylin gewöhnlich nach der Formel $C^{12}H^{14}O^{7}+3\ddot{N}$ zusammengesetzt befunden worden ist.

Collodium stypticum wollen wir eine von Richardson (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVIII, 315) unter dem Namen *Styptic Colloid* s. *Xylostyptic Aether* empfohlene Arzneiform nennen, um damit Blutungen gleichzeitig durch Kälte und durch ein Adstringens zu stillen.

Man bereitet dazu eine dicke und gesättigte Lösung von Gallusgerbsäure in absolutem Alkohol, verdünnt dieselbe mit Aether, bis sie völlig flüssig geworden, und löst darin so viele Schiesswolle, als die Mischung aufzunehmen vermag. Mit Benzoetinctur ertheilt man derselben einen angenehmen Geruch.

Das Mittel wird mit einem Pinsel aufgetragen und gibt dann sogleich eine schützende Decke bei Blutungen, putriden Geschwüren etc. Man kann es auch verbinden mit $^{1}/_{60}$ Kreosot, mit $^{1}/_{24}$ Carbolsäure, mit $^{1}/_{60}$ Chinin, mit bis $^{1}/_{17}$ Jod, mit $^{1}/_{16}$ Jodcadmium (nicht mit Jodkalium oder Jodnatrium), mit $^{1}/_{9600}$ Quecksilberchlorid, mit $^{1}/_{120}$ Morphin, mit Cantharidin und mit $^{1}/_{16}$ Zinkchlorür.

Amylum. Bekanntlich bildet *Stärke* mit Kalilauge eine klare kleisterartige Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit hat nun Müller (Journal für pract. Chemie CIII, 51) der Dialyse unterworfen und gefunden, dass das Kali daraus rasch durch das Septum geht und im Dialysator eine ganz dünnflüssige Lösung der Stärke in Wasser übrig bleibt. Diese Lösung schmeckt fade, wird nicht durch Säure gefällt, gerinnt durch Alkohol, färbt sich durch Jod intensiv blau, verändert sich nicht beim Erhitzen bis zum Kochen, wird aber beim Verdunsten zuletzt dicklich, nicht gallertartig, und gibt dabei am Ende einen festen Rückstand, der sich nicht wieder in Wasser löst und sich ganz so wie gewöhnliche Stärke verhält. — Ueber eine schöne, die *histologischen* Verhältnisse der Stärke klar darlegende Abhandlung von Jessen ist bereits S. 12 referirt worden.

Amylum Tritici. Von der *Weizenstärke* hat Lindenmeyer (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1263) zwei Sorten des Handels auf ihre Nebenbestandtheile (S. 13 dieses Berichts) untersucht, *eine* deutlich süss schmeckende und eine andere deutlich sauer schmeckende in Stengelform. In der ersteren fand er nach Procenten:

Stärkesubstanz	78,51
Traubenzucker	1,60
Andere in Wasser lösliche Stoffe	2,03
Wasser	17,86

Der Wassergehalt ist ansehnlich grösser wie ihn Laneau (Jahresb. für 1858 S. 151) fand. Die andere sauer schmeckende Stärke enthielt nach Procenten

Stärkesubstanz	77,3
Milchsäure .	0,28
Wasser . . .	13,7

Dieser Gehalt an Wasser kommt dem von Laneau bestimmten schon viel näher.

Der Traubenzucker und die Milchsäure können aber gewiss nicht als der Stärke von vorn herein angehörig gewesen betrachtet werden, sondern sie sind wohl nur beim Aufbewahren aus dem Amylogen entstanden, indem sich dieser Körper zuerst in Zucker und dann in Milchsäure verwandelte.

Diese Nachweisungen geben wieder einen Beleg, wie wir lufttrockne Stärke bei allen Anwendungen nicht bloss als der Formel $C^6H^{10}O^5$ entsprechend betrachten und in Rechnung bringen dürfen, sondern vorher die fremden Stoffe darin aufsuchen, bestimmen und in so weit, wie sie das Amylum nicht vertreten können, in Abrechnung bringen müssen.

Amylum jodatum solubile. Quesneville (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VIII, 30) hat jetzt die Bereitung der löslichen Jodstärke selbst veröffentlicht, welche er seit wenigstens 1850 geheimnissvoll bereitet (Jahresb. für 1851 S. 127 und für 1854 S. 146) und zur Dispensation verschiedener Arzneiformen davon gewiss mit sehr lukrativem Erfolg verwandt hat.

Nach seiner eigenen Vorschrift verreibt man 1050 Grammen *reine* Weizenstärke und 100 Grammen *reines* Jod zu einem völlig gleichförmigen Pulver, durchfeuchtet dasselbe unter fortwährendem Reiben gleichmässig mit einer Mischung von 400 Grammen Wasser und 100 Grammen Alkohol, lässt das schön schwarz gewordene Gemisch 15 bis 20 Tage lang ruhig stehen und nun zunächst auf einem mit Papier überlegten Flechtwerk von Weiden und schliesslich im Trockenschranke austrocknen. — Hierbei ist die Stärke in grösserer Menge, weil sie wasserhaltig ist und dieses Wasser bei dem Trocknen weggeht, so dass das Product doch 10 Procent Jod enthält, die es enthalten soll. Wollte man daher ganz entwässerte Stärke dazu anwenden, so würde man davon nur 900 Grammen auf 100 Grammen Jod anzuwenden haben. —

Das ausgetrocknete Präparat besitzt keinen Geruch nach Jod und enthält, wie oben erwähnt, 10 Procent Jod. Es ist noch völlig unlöslich in Wasser, aber es wird darin löslich, wenn man es nun in einem emaillirten Topfe (wohl besser in einer Porcellanschale?) unter stetem Umrühren so lange gelinde erhitzt, bis es einen piquanten Geruch entwickelt und etwas davon sich in Wasser löslich zeigt. Dieses Erhitzen muss vorsichtig ausgeführt wer-

den, weil es, wenn man dabei zu stark erhitzt, Jod verliert und mit Wasser keine rein blaue, sondern eine rothe Lösung gibt.

Für pharmaceutische Zwecke genügt das so hergestellte Präparat; will man es aber in kaltem Wasser sehr leicht und mit schöner Farbe löslich haben, so muss man noch in der Wärme eine concentrirte Lösung davon in Wasser machen, dieselbe sedimentiren lassen und klären, darauf mit Alkohol ausfällen, die ausgefällte Jodstärke abtropfen lassen, auspressen und trocknen. Endlich wird in dem trocknen Präparat der Gehalt an Jod quantitativ bestimmt.

Dextrinum. Nachdem das *Dextrin* mehrseitig zu inneren und äusserlichen Arzneimitteln in Anwendung gezogen worden ist, hat man auch angefangen, der Beschaffenheit desselben mehr Aufmerksamkeit zu widmen, und da haben nun Prüfungen ergeben, dass dieses Präparat, wie es fabrikmässig bereitet und in den Handel gesetzt wird, gewöhnlich sich in Wasser nicht klar und farblos genug auflöst, noch wechselnde Mengen von Stärke und von Zucker einschliesst, widrig riecht und rettigartig beissend schmeckt, selbst wenn man es auch als Dextrinum albissimum bezieht. Durch Austrocknen und längeres Liegen an der Luft kann es wohl etwas verbessert, aber nie völlig genügend hergestellt werden. Will man daher das Dextrin nicht selbst mit Sorgfalt aus Stärke bereiten, so muss das käufliche gereinigt und verbessert werden, und dazu hat nun Hager (Centralhalle IX, 391) das folgende Verfahren angegeben:

Man übergiesst allemal 10 Theile des käuflichen Dextrins mit 18 Theilen kaltem reinen Wasser, sucht dasselbe durch Umrühren in Lösung zu bringen und stellt die Lösung zum Absetzen und Klären einige Tage lang ruhig. Dann wird die Lösung klar colirt, das klare Filtrat mit dem $1^1/_2$ bis 2fachen Volum höchstrectificirtem Alkohol vermischt und zum Absetzen des abgeschiedenen Dextrins ruhig gestellt. Nun giesst man die Alkohol haltige Flüssigkeit ab, spült das Dextrin mit Alkohol nach, löst es in möglichst wenig Wasser und lässt diese dicke Lösung auf Glasplatten oder flachen Porcellantellern freiwillig austrocknen, wobei die Temperatur nie +60° überschreiten darf, und das Trocknen ist vollendet, wenn sich das Dextrin leicht von dem Glas oder Porcellan abnehmen lässt.

Zerrieben gibt es dann ein weisses Pulver, welches mit Wasser eine klare, blassgelbliche und fast geruchlose Lösung bildet, die nur süsslich schleimig schmeckt und sich mit Jod nur schwach violett färbt, welche Färbung durch einen geringen und nicht tadelnswerthen Rückhalt an Stärke bedingt ist. Wollte man aber auch diesen Rückhalt nicht dulden, so muss man es wieder in Wasser lösen, die Lösung mit Alkohol bis zur stark milchigen Trübung mischen, absetzen, filtriren, nun mit Alkohol völlig fällen etc. Diese Abscheidung kann auch gleich bei der ersten Lösung von 10 Theilen Dextrin in 18 Theilen Wasser eingeschaltet

indem man sie mit $1^1/_2$ Volumtheil Alkohol versetzt, nun
entiren lässt, filtrirt etc.
xtrin von Arabin unterschieden werden kann, ist schon
tet worden, auch ist darüber weiter unten der Arti-
mmosus" nachzusehen.

neum. In einer „die Analyse der *Rohzucker*
hriebenen Abhandlung liefert Landolt (Jour-
CIII, 1—41) einen Auszug aus dem Berichte
nalysen, welche bei den auf Veranlassung
n Ministeriums für Handel etc. im Herbst
Raffinirungs-Versuchen mit Rüben-Roh-
nd. Auf diese eben so interessante als
nn ich jedoch hier nur hinweisen.
h der Rohrzucker durch den Ein-
sehr leicht in *Traubenzucker* (Gly-
ängst die Versuche von Soubei-
Béchamp ergeben, dass diese
wiewohl ungleich langsamer, durch blos-
sich gehe, dass dieselbe bei verschiedenen Tempe-
sehr ungleich rasch erfolge, und dass gewisse Salze sie
sehr förderten, andere dagegen verzögerten oder ganz verhinderten. Zur Beseitigung der dabei noch übrig gebliebenen Unsicherheiten und Lücken hat nun Clasen (Journ. für pract. Chemie LIII, 449—458) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche folgende Resultate ergeben:

Der Rohrzucker verwandelt sich durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam und ohne jede vorhergehende Pilzbildung (welche bei Béchamp's zu lange fortgesetzten Versuchen noch geltend gemacht werden konnte) in Traubenzucker. Wird dagegen eine verdünnte Lösung des Rohrzuckers in Wasser gleich nach ihrer Bereitung einer mehrstündigen Erhitzung bis nahe zum Sieden ausgesetzt, so verändert sich der Zucker dabei noch nicht. (Mit wenig Wasser bis zu +100° erhitzt hat übrigens Berthelot eine allmälige Verwandlung in Traubenzucker beobachtet, die durch einen Zusatz von Chlorcalcium und von Salmiak noch beschleunigt wurde.

Bei gewöhnlicher Temperatur verhindern einige Salze (z. B. schwefelsaure Kalkerde und Salmiak zusammen, salpetersaures Kali etc. die Verwandlung, während dieselbe durch andere Salze (schwefelsaure Talkerde etc.) nicht aufgehoben werden kann.

Wird eine Lösung des Rohrzuckers mit gewissen Salzen (z. B. schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Talkerde, Salmiak etc.) versetzt, dann mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nun auf +87°,5 erhitzt, so erfolgt eine verhältnissmässig starke Umsetzung in Traubenzucker, am stärksten mit Gyps und Salmiak zusammen.

Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche gleich nach ihrer Bereitung mehrere Stunden lang bei +87°,5 erhitzt worden

waren, zeigten nur in dem einen Falle der Combination von Gyps und Salmiak eine Bildung von Traubenzucker; keinen Einfluss dazu zeigten dagegen reines Wasser, Gyps, Chlornatrium, Gyps zugleich mit Chlornatrium.

Die unter den erwähnten Umständen erzeugte Menge von Traubenzucker kann nur durch die Reductionsfähigkeit desselben mit der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung nachgewiesen und bestimmt werden.

Die Versuche bei dem Rohrzucker mit reinem Wasser und mit Salzlösungen dürfen nur wenige Tage fortgesetzt werden, weil sonst eine Bildung von Schimmel eintritt und man die Umwandlung des Rohrzuckers davon ableiten könnte.

Das Wasser und die Salze scheinen bei der Verwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker dieselbe Rolle, welcher Art dieselbe auch sey, zu spielen, wie Säuren, und selbst bei reinem Wasser bedarf es nicht erst einer Pilzbildung dazu, wie Béchamp annehmen zu müssen glaubte.

Ob der bei diesen Versuchen auch entstehende Invertzucker wirklich der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ entspricht, vermochte Clasen nicht zu entscheiden.

Die neueren Verhandlungen über die *Zucker-Fabrikation* von Champonnois, Payen, Taussig, Walkhoff, Anthon, Sostmann, Le Play, Boivin & Loiseau, Pierre, Massy, Stammer, Ziegler, Woestin und Monnier sind im „Chemischen Centralblatt N. F. XIII, 993—1007" zusammengestellt und in ihren Leistungen dargestellt worden, eine Zusammenstellung, welche jedem Zuckerfabrikant sehr angenehm seyn wird.

Saccharum grumosum. Dass der *Traubenzucker* schon seit mehreren Jahren in grossen Massen aus Stärke mit Schwefelsäure dargestellt und in grossen Quantitäten zum Gallisiren oder Glucosiren der Weine verwandt wird, ist in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte das Weitere bereits referirt worden. Zur Erkennung dieses Gallisirens hat man starken Alkohol empfohlen, der in normalen Weinen nur eine unbedeutende Trübung hervorbringt, während er in gallisirten Weinen eine starke Ausscheidung bewirkt, die vorzugsweise Dextrin betrifft, was von einer unvollständigen Verwandlung der Stärke in Traubenzucker nach gewöhnlichen Methoden herrührt, und empfiehlt daher Lintner (Buchn. N. Repert. XVII, 558) das im Jahresberichte für 1865 S. 165 ausführlich vorgelegte Verfahren von Maubré, weil man nach Demselben die Stärke leichter und vollständiger in Traubenzucker verwandelt erhalte. — Verwendet man dann einen solchen Traubenzucker zum Gallisiren, so muss natürlich auch die erwähnte Prüfung der Weine darauf verlassen und eine andere dafür ermittelt werden.

Dass bei der noch üblichen Bereitungsweise der erzielte Traubenzucker noch mehr oder weniger und durch Alkohol noch nachweisbares Dextrin enthält, zeigen die Resultate der Analysen zweier

Proben des Traubenzuckers aus dem Handel von Gschwaendler, welche Lintner hinzufügt, indem darin gefunden wurden:

	1	2
Traubenzucker	67,55	64,00
Dextrin	8,96	17,37
Wasser	19,50	11,55
Kalk und andere fremde Stoffe	3,99	7,08

Die *erstere* Sorte war frischer, fast ganz weiss und sehr weich, die *zweite* dagegen älter, fester und gelbbraun (vergl. Jahresb. für 1859 S. 138).

Bestimmung des Traubenzuckers. Bekanntlich wendet man zur quantitativen Bestimmung einiger *Zuckerarten* eine nach den Vorschriften von Trommer oder Fehling oder Barreswil (Jahresb. für 1849 S. 153) bereitete sogenannte *alkalische Kupferlösung* an, und hat dieselbe namentlich in Betreff ihrer richtigen Herstellung und unveränderten Aufbewahrung mancherlei Schwierigkeiten im Gefolge, die auch, wie Graeger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 193) bei dem häufigen Gebrauch derselben gefunden hat, durch die von Schiff (Annal. der Chemie u. Pharm. CIV, 330) empfohlenen Verbesserungen nicht beseitigt werden. Dagegen hat Graeger alle diese Uebelstände abgestellt befunden, wenn man für die Prüfungen die folgenden beiden unveränderlichen Lösungen herstellt und für die Prüfungen auf Zucker vorräthig hält:

Die *eine* ist eine einfache Lösung von 27,712 Grammen reinem schwefelsauren Kupferoxyd in so vielem Wasser, dass sie das Volum von 100 Cub.Centim. besitzt, und dass demnach allemal 10 C.C. davon durch 0,4 Grammen Traubenzucker reducirt werden, d. h. unter den nachher folgenden Umständen.

Die *andere* ist eine gemeinschaftliche Lösung von kaustischem Natron und von Seignettesalz in der Stärke, dass das erstere 6 und das letztere 10 Procent in derselben beträgt. Eine solche Lösung hatte Graeger in einem geheitzten Zimmer schon 6 Wochen lang stehen gehabt, ohne dass sie Zeichen von Zersetzung darbot.

Für die Prüfung einer Flüssigkeit auf ihren Gehalt an Traubenzucker misst man je nach den Umständen 100, 50 oder 25 C.C. der Seignettesalzlösung in ein Porcellanschälchen, pipettirt in dieselbe nicht erwärmt je den 10. Theil der Kupferlösung hinzu, zertheilt den gebildeten Niederschlag in der Flüssigkeit und befördert dessen Wiederlösung unter fortwährendem Umrühren durch gelindes Erwärmen. Nachdem die Lösung erfolgt ist, erhitzt man zum Sieden, bringt die Schale unter die mit Zuckerlösung gefüllte Bürette und verfährt dann überhaupt, wie bereits bekannt ist.

Die 10 Grammen Seignettesalz auf 27,712 Grammen Kupfervitriol sind völlig ausreichend, um jede Trübung zu verhindern, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

Als Kupfervitriol verwendet man das Krystallpulver desselben, welches sich aus einer heiss gesättigten Lösung beim Erkalten un-

ter Umrühren ausscheidet, und welches nach dem Abtropfen in einem Trichter auf Löschpapier so lufttrocken geworden, dass es beim Neigen des Papiers wie Schiesspulver fortrollt.

In Folge dieser Angaben hat auch Schmidt (Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 270) seine Erfahrungen über die alkalische Kupferlösung, die er vielfach anzuwenden Gelegenheit hatte, mitgetheilt, welche dahin gehen, dass sich auch die gemeinschaftliche Lösung von Seignettesalz und kausischem Natron nicht lange aufbewahren lässt, und dass es daher am zweckmässigsten ist, in ähnlicher Weise, wie schon Städeler & Krause (Jahresb. für 1854 S. 148) empfohlen haben, die Reactions-Ingredienzen auf 3 Lösungen zu vertheilen:

Die *eine* ist eine Lösung von Kupferchlorid, erhalten durch Auflösen von 10 Grammen reinen Kupfers in concentrirter Salzsäure unter Beihülfe von etwas Salpetersäure, exactes Abstumpfen eines Säure-Ueberschusses mit Kali und Verdünnen mit Wasser zu genau 1000 Cubic-Centimeter.

Die *zweite* ist eine Lösung von 150 Grammen eines beim Schmelzen höchstens 10 Proc. Wasser verlierenden Kalihydrats in Wasser zu ebenfalls genau 1000 Cub. Centimeter.

Die *dritte* ist eine Lösung von 15 Grammen Weinsäure in Wasser zu genau 40 Cub. Centim.

Von diesen 3 Lösungen ist nur die letzte auf die Dauer nicht völlig unverändert aufzubewahren, wegen ihrer Einfachheit aber jeden Augenblick leicht frisch herzustellen. Die Titration damit geschieht auf folgende Weise:

Man lässt mittelst einer Bürette 10 C. C. von der Kupferlösung, 10 C. C. von der Kalilösung und 2 C. C. von der Weinsäurelösung in einer Schale zusammenfliessen, verdünnt die Mischung mit ihrem gleichen Volum Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Bleibt die Flüssigkeit klar, so gibt man die Zuckerlösung aus einer Decimal-Bürette nach und nach zu bis zur Erreichung des Punktes, bei dem durch den Farbenwechsel der Flüssigkeit die Ausscheidung von Kupferoxydul vollendet erscheint. Das so erhaltene Resultat ist durch das allmälige Zutröpfeln der Zuckerlösung um ein Kleines zu hoch ausgefallen, und hat man also eine Controlprüfung folgen zu lassen, welche nur dann als gelungen angesehen werden kann, wenn bei einmaligem Zusatz der ganzen nöthigen Menge von Zuckerlösung die Fällung des Kupfers so vollständig ist, dass Kaliumeisencyanür in einer Probe der überstehenden alkalischen Flüssigkeit nach schwacher Ansäuerung mit Salzsäure keine braune Färbung mehr hervorbringt. — Auf diese Weise hat Schmidt Resultate erzielt, die mit denen der Fehling'schen Lösung völlig harmonirten.

Da ferner Graeger auch bei der Herstellung eines reinen und wasserfreien

Traubenzuckers für eine richtige Titerstellung auf Schwierigkeiten gestossen war, so fügt Schmidt noch das von ihm dazu mit völligem Erfolge angewandte Verfahren hinzu:

Man digerirt gereinigten und krystallisirten Traubenzucker von der Formel $C^6H^{12}O^6+\dot{H}$ oft wiederholt mit neuen Quantitäten absolutem Alkohol oder absolutem Aether, erhitzt ihn darauf mit 98 bis 99procentigem Alkohol längere Zeit zum Kochen, worauf aus der nun entstandenen Lösung beim Erkalten nadelförmige Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker $=C^6H^{12}O^6$ anschiessen, die man abfiltrirt, mit absolutem Alkohol nachwäscht, zwischen Papier abpresst und trocknet. Die Krystalle enthalten dann, wie Analysen derselben gezeigt haben, noch 0,3 bis 0,8 Procent Wasser, welches, da sie erst bei +146° schmelzen, bei +110° leicht und ohne Nachtheil daraus entfernt werden kann.

Käuflicher und überhaupt jeder Traubenzucker, der mehr als 1 Atom Wasser enthält, liefert auf diese Weise keine wasserfreien Krystalle. Durch Trocknen von gewässertem Traubenzucker bei +90 bis 100° konnte Schmidt, gleichwie Anthon, selbst bei Anwendung eines trocknen Luftstroms mit Proben, die von verschiedenen Trocknungen herrührten, bei der Titration keine ganz, sondern nur annähernd übereinstimmende Zahlen erhalten.

Im Jahresberichte für 1864 S. 200 hatte ich endlich nach Reichardt und Bayer angegeben, dass bei der Reduction des Kupfers der Traubenzucker in ein Gummi und in eine eigenthümliche

Gummisäure $=C^6H^{10}O^{10}$ verwandelt werde. Claus (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLVII, 114) hat eine weitere Erforschung darüber unternommen und bereits gezeigt, dass der Process nicht so einfach verläuft, dass jene Gummisäure die von Dessaignes (Jahresb. für 1858 S. 140) aus der Nitroweinsäure dargestellte

Tartronsäure und wie diese nach der Formel $= C^6H^8O^{10}$ zusammengesetzt ist, und dass dabei auch Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure entstehen. Der Verf. will die Untersuchung noch weiter verfolgen.

Verwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker. In seiner Arbeit „der Weinstock und der Wein etc. S. 238“ hatte Mohr bei Besprechung der Schaumweinfabrikation angegeben, dass der Rohrzucker bei den Liqueuren in kurzer Zeit in Traubenzucker übergehe. Dadurch veranlasst hat Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 294) eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu erfahren, in welcher Zeit jene Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, und er hat gefunden, dass die Verwandlung durch Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam erfolgt, wie er solches auch schon oft beobachtet hatte, dass aber Mohr bei den Weinen doch Recht hat, indem es bei diesen nicht die darin vorkommenden Säuren sind, sondern der Gehalt an Albumin es ist, welches die rasche Umwandlung hervorbringt.

Mel crudum. Ueber den *Honig* in Rücksicht auf seine Erzeugung, Bestandtheile und Verändungen ist von Stoddart (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 142) eine gründliche und in so fern interessante Erforschung angestellt und in ihren Ergebnis-

sen mitgetheilt worden, dass sie den Honig vom Nektar der Blüthen an durch alle gewöhnlichen Phasen bis zur Spaltung in Weingeist und Kohlensäure mikroskopisch, optisch und chemisch-physikalisch verfolgen, wobei er den Rohrzucker *Sucrose* nennt, während die Begriffe von *Traubenzucker*, *Fruchtzucker* und *Invertzucker* hier als bekannt vorausgesetzt werden können, gleichwie auch die botanischen Begriffe vom Nektar und den denselben absondernden sogenannten Nektarien.

Zunächst zeigt nun Stoddart ganz entschieden, dass dieser Nektar, welchen bekanntlich die Bienen einholen und in ihren Waben ansammeln, wirklich eine Lösung von Sucrose ist, welche eine gewisse kleine Menge von einem Proteinstoff (Albumin?) und einem Rest von dem stärkeartigen Körper (lösliche Stärke) enthält, aus welchem die Pflanzen die Sucrose in den Nektarien erzeugen, und in Folge dessen der Nektar mit Jod noch eine bestimmte bläuliche Reaction auf Stärke gibt.

Bei seinen Studien hat Stoddart ferner die Beobachtung gemacht, dass die Bienen bei ihrer Industrie ganz instinctmässig nach dem Nektar der Blüthen gewisser Pflanzen fahnden und so auswählen, dass sie nach ihrer Entladung und Zurückkunft immer wieder dieselben Blumen zur Ausbeutung aufsuchen, wenn auch viele andere blühende Gewächse um sie herumstehen. Ausser dem Nektar von vielen anderen Pflanzen bevorzugen sie nach Stoddart's Beobachtungen vor allen den der Blüthen von

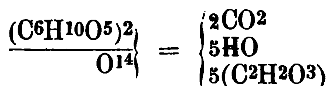
Erica cinerea	Rosa canina	Colchicum officinale
Erica tetralix	„ arvensis	Cheiranthns Cheiri
Althaea rosea	„ rubiginosa	Ribes Grossularia
Reseda lutea	Echium vulgare	Rosmarinus officinalis
Tilia europaea	Trifolium repens	Lonicera periclym.
Ribes nigrum	„ pratense	Sarothamnus Scopar.
Rubus idaeus	Ulex europaeus	Menyanthes trifol.
„ caesius	Borrago officin.	Crataegus Oxyacantha
Salices var.	Corylus Avell.	Brassica campestris
Polygonum	Borrago offic.	Thymus Serpyllum.

Die Nektarien theilen ferner dem Nektar noch kleine Mengen von je nach den Gewächsen verschiedenen Riechstoffen und anderen schon mehr oder weniger gefärbten und sich nachher durch Veränderung an der Luft noch mehr färbenden, meist unbekannten Körpern mit, wodurch der aus dem Nektar hervorgehende Honig schon frisch, wie bekannt, sehr ungleich gefärbt seyn kann und sich nachher noch immer dunkler färbt. Eben so ist es bekannt, dass sich beim Einsammeln des Nektars und Einbringen in die Wachswaben auch etwas Blüthenstaub beimischt, welchen die Bienen gleichzeitig mit einsammeln und in Vertiefungen ihrer Hinterfüsse zu ihrer Ernährung in die Bienenstöcke einführen.

Zur Einsammlung des Nektars tauchen die Bienen nach ihrer Ankunft in den Blüthen ihre Zunge (welche aber nicht, wie man früher geglaubt hat, eine hohle Röhre ist, durch welche der Honig eingesogen würde, sondern ein dichtes, biegsames und mit ei-

nem Kreis von Härchen versehenes Organ betrifft) in den Nektar und führen diesen damit durch Abstreifen in ihre Honigblase bis zur möglichen Anfüllung, um ihn dann nach der Zurückkunft, gleichsam durch Erbrechen, daraus in die Waben ihrer Stöcke einzuspeichern.

Schon während des Verweilens in der Honigblase erzeugt sich in dem Nektar eine Säure, und ist diese, wie Stoddart gezeigt hat, *Ameisensäure*, welche seiner Meinung nach zufolge der Gleichung



$$\left.\frac{(C^6H^{10}O^5)^2}{O^{14}}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2CO^2\\ 5HO\\ 5(C^2H^2O^3)\end{array}\right.$$

in der Oxydation der Sucrose durch Sauerstoff (woher?) zu Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure ihren Ursprung hat, und welche wahrscheinlich das eigenthümlich reizende Gefühl bewirkt, was man bekanntlich nach dem Verzehren von vielem Honig im Schlunde empfindet.

In die Waben der Bienenstöcke gelangt demnach, abgesehen von unwesentlichen Beimischungen, eine syrupförmige Lösung von Sucrose (d. h. dem die Polarisationsebene des Lichts von Links nach Rechts drehenden Rohrzucker) mit geringen Mengen von löslicher Stärke und von dem fraglichen Proteinstoff, welcher letztere darin sehr wesentlich ist, indem er die Verwandlung nicht allein der Sucrose, sondern auch der Reste von löslicher Stärke in die Producte bedingt, deren Gemisch dann erst das ist, was wir Honig nennen (sollte bei dieser Verwandlung nicht auch die Ameisensäure eine Rolle spielen?).

Die allernächste Verwandlung, welche der Nektar in den Waben erfährt, besteht bekanntlich darin, dass er in ein viel dickeres, klares und mehr oder weniger gelbliches Liquidum übergeht, welches durchschnittlich 1,423 specif. Gewicht besitzt und mit Jod keine Reaction auf Stärke mehr gibt, und worin nur eingemengte und mit einem Mikroskope erkennbare Pollenkörnchen umherschwimmen.

Diese Verdickung erfolgt theils durch Abdunsten von Wasser, hauptsächlich aber dadurch, dass die Sucrose durch den Einfluss des Proteinstoffs in *Invertzucker* verwandelt wird, welcher bekanntlich die Polarisationsebene des Lichts schwach nach Links dreht, und eine Combination von Traubenzucker und Fruchtzucker (Jahresb. für 1863 S. 153) ist. Dieser halbflüssige Invertzucker begründet nun den ersten Begriff von *frischem Honig*, wie er in den Waben vorkommt, und wie er nach deren Oeffnen daraus hervorfliesst.

In diesem klaren Zustande kann der Invertzucker lange unverändert bleiben, wenn ihm der völlige Abschluss von Luft und Licht (Jahresb. für 1864 S. 201) in derselben Art, wie in den Waben und Bienenstöcken gewährt wird, dagegen nicht, wenn man ihn ausfliessen lässt und dem Einfluss von Licht und Luft aussetzt. Zunächst spaltet sich dadurch der Invertzucker in den links

rotirenden flüssigen *Fruchtzucker* und in den rechtsrotirenden Traubenzucker, der sich in Gestalt einer voluminösen Krystallmasse ausscheidet, dabei den Fruchtzucker einschliesst und damit die weiche weisse Masse hervorbringt, die wir *erstarrten Honig* nennen. Kann sich darauf der Fruchtzucker im Verkehr mit der Luft durch Anziehen von Wasser verdünnen, so setzt sich der Traubenzucker allmälig daraus ab, während sich oben auf der verdünntere Fruchtzucker theilweise als eine klare Schicht ansammelt.

Bleibt der erstarrte Honig, unter den gewöhnlichen Verhältnissen längere Zeit aufbewahrt, z. B. 1 Jahr lang stehen, so erkennt man darin auch Mannit, allmälig entstanden nach Stoddart zufolge der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} C^6H^{12}O^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} = C^6H^{14}O^6$$

aus dem Traubenzucker durch Aufnahme von 1 Aequivalent Wasserstoff (wahrscheinlicher aber wohl, weil man nicht einsieht, woher der nöthige Wasserstoff dazu kommt, durch Umsetzung von 2 Atomen Traubenzucker in Mannit und Milchsäure — Jahresb. für 1849 S. 44 — zumal Hager, Rebling etc. im gewöhnlichen Honig auch Milchsäure gefunden haben).

Unter welchen Umständen und wie der erstarrte Honig noch weiter in Weingährung und darauf in Essigsäuregährung übergeht, ist zur Genüge bekannt, wodurch dann auch ein bekannter Gehalt an Alhohol und Essigsäure im gewöhnlichen länger verwahrten Honig seine Erklärung findet.

Endlich so hat Stoddart verschiedene Sorten von Honig des Handels geprüft und darin Rohzucker, Stärkezucker, Erbsen- und Bohnenmehl, Pfeifenthon, Ocher, Gyps, Sand, Curcumapulver etc. einzeln oder zu mehreren und theilweise in nicht unbedeutender Menge gefunden, was wir alles auch schon wissen und zu prüfen gelernt haben. Den Rohzucker (roher Rohrzucker) kann man darin schon mit einem Mikroskop an seiner Krystallform erkennen.

Aus dem „Arbeitgeber" wird endlich in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 235" der *Malzzucker* (vergl. weiter unten „Syrupus gummosus") als ein sehr vortheilhaftes, *Neues Bienenfutter* bezeichnet, welches gegenwärtig in Frankreich und in der Schweiz mit vielem Erfolg angewendet werde. Diese Verwendung ist jedoch nicht mehr neu, aber früher vielleicht noch nicht so allgemein angewandt worden, wie aus den von mir im Jahresberichte für 1863 S. 153 gemachten Mittheilungen zu ersehen ist, aus denen zugleich auch folgt, dass die Bienen davon wohl leben können und auch wohl Honig ansetzen, dass dieser aber nicht die Beschaffenheit haben kann, welche man in Apotheken zu medicinischen Zwecken davon zu fordern berechtigt seyn dürfte.

Mel depuratum. Zur Reinigung des Honigs ist, wie es scheint, von Geheeb (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 244) im weissen Bolus das billigste und zweckmässigste Mittel erkannt und seit 7 Jahren mit stets bewährtem Erfolg angewendet worden. Er hat die Anwendung desselben von seinem Freunde A. Anthes in

Meissenheim erlernt, der sie wiederum einem alten Practicus wahrscheinlich in der Schweiz verdankt. Das Verfahren ist Folgendes:

Man löst und erhitzt allemal 2 Pfund rohen Honig mit 3 Pfund Brunnenwasser in einem verzinnten Kessel zum Sieden, rührt 2 Unzen weissen Bolus nach dem Vermischen mit Wasser zum zarten Brei hinein, erhält damit 2 bis 3 Minuten lang im Sieden, entfernt den Kessel vom Feuer, lässt einige Minuten ruhig stehen, nimmt den Schaum ab und bringt das Liquidum auf ein Filtrum von starkem weissen Filtrirpapier. Dasselbe geht rasch und tadellos klar durch, um dann noch auf einem Dampfbade vorschriftsmässig eingedickt zu werden.

Selbst der schlechteste amerikanische Honig gibt auf diese Weise ein herrliches und ausserordentlich klares Präparat, welches jedoch von dem amerikanischen Honig die Eigenschaft besitzt, in der Keller-Temperatur nach wenig Tagen warzenförmige Zuckerklümpchen auszuscheiden und schliesslich dadurch zu einer weissen salbenartigen Masse zu erstarren, worauf es jedoch durch gelindes Erwärmen seine ursprüngliche klare Beschaffenheit wieder erhält.

Von einer Wahl des ungleich vorkommenden Bolus ist nicht die Rede; man wird aber doch wohl einen möglichst reinen und weissen Bolus anzuwenden haben und da, wo ein solcher nicht zu Gebote steht, einen schlechteren durch Schlämmen, Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen reinigen müssen.

Glycerinum. Das reine *Glycerin* $= C^6H^{16}O^6$ besitzt, wie Vogel (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 177) jetzt nachweist, ein specifisches Gewicht von 1,266, aber mit einem Gehalt von 2 Proc. Wasser nur von 1,260. Von der Ansicht ausgehend, dass sich das Glycerin mit Wasser nicht chemisch vereinige, sondern nur mechanisch mische (sich damit also weder erheblich verdichte noch ausdehne) hat er dann auf das spec. Gewicht $= 1{,}266$ eine Formel gegründet, nach welcher man den wahren Gehalt an Glycerin in jedem wasserhaltigen Glycerin berechnen kann, wie solches in der Praxis zur Bestimmung des Werthes desselben oft vorkommt und dann bequem ist, weil man dazu von einem zu prüfenden Glycerin nur das specif. Gewicht zu bestimmen hat, nämlich

$$x = \frac{100\, b\, (c - a)}{c\, (b - a)}$$

Darin bedeutet a das spec. Gew. des reinen Glycerins, b das des Wassers und c das des zu prüfenden Glycerins. Hätte man z. B. ein Glycerin von 1,225 spec. Gew., so würde die danach ausgeführte Berechnung:

$$x = \frac{100 \times (1{,}225 - 1{,}266)}{1{,}225\, (1{,}000 - 1{,}266)} = 12{,}77$$

einen Wassergehalt von 12,77 Prob. ergeben.

Hiernach hat Fuchs auf Veranlassung von Vogel die folgende Tabelle berechnet, aus der man nach Bestimmung des specif. Gewichts eines Glycerins sogleich den Gehalt an Wasser ersehen kann, und welche für die gewöhnlichsten Fälle ausreichen dürfte

(die unter dem Ḣ stehenden Zahlen bedeuten den Gehalt an Wasser in Procenten):

Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ
1,266	0	1,224	13	1,184	26	1,147	39
1,263	1	1,221	14	1,178	27	1,144	40
1,260	2	1,217	15	1,175	28	1,141	41
1,256	3	1,214	16	1,172	29	1,139	42
1,253	4	1,211	17	1,169	30	1,136	43
1,250	5	1,208	18	1,167	31	1,133	44
1,246	6	1,205	19	1,164	32	1,130	45
1,243	7	1,202	20	1,161	33	1,128	46
1,240	8	1,199	21	1,158	34	1,125	47
1,237	9	1,196	22	1,155	35	1,122	48
1,233	10	1,193	23	1,152	36	1,120	49
1,230	11	1,190	24	1,150	37	1,117	50
1,227	12	1,187	25				

Schweikert (Hager's Centralhalle IX, 407) hat in diesen Angaben einige Fehler nachgewiesen und berichtigt.

Zunächst zeigt er, dass wenn man nach Vogel's allgemeiner Formel das specif. Gewicht des 2 Procent Wasser enthaltenden Glycerins auf wasserfreies Glycerin berechnet, dafür nicht 1,266, sondern die Zahl 1,26672 erhalten wird, so dass die Fehler bei allen übrigen Berechnungen viel geringer ausfallen würden, wenn man für das specif. Gewicht des wasserfreien Glycerins die Zahl 1,267 annehme, zumal damit auch die practischen Bestimmungen von Chevreul übereinstimmten.

Dann hat die Berechnungsformel den Uebelstand, dass sie im Zähler und Nenner des Bruchs eine negative Grösse gibt, welcher aber leicht vermieden werden kann, wenn man der Formel die Gestalt von

$$x = \frac{100\,b\,(a-c)}{c\,(a-b)} \text{ oder von } x = \frac{100\,(a-c)}{ac-c}$$

gibt, weil hier das $=1$ bedeutende b ganz wegbleiben kann. Nach diesen Berichtigungen hat nun Schweikert die folgende Tabelle berechnet:

Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ	Sp. G.	Ḣ
1,267	0	1,224	13	1,185	26	1,147	39
1,264	1	1,221	14	1,182	27	1,145	40
1,260	2	1,218	15	1,179	28	1,142	41
1,257	3	1,215	16	1,176	29	1,139	42
1,254	4	1,212	17	1,173	30	1,136	43
1,250	5	1,209	18	1,170	31	1,134	44
1,247	6	1,206	19	1,167	32	1,131	45
1,244	7	1,203	20	1,164	33	1,128	46
1,240	8	1,200	21	1,161	34	1,126	47
1,237	9	1,197	22	1,159	35	1,123	48
1,234	10	1,194	23	1,156	36	1,420	49
1,231	11	1,191	24	1,153	37	1,118	50
1,228	12	1,188	25	1,150	38		

Diese Tabelle würde mithin als richtiger in der Praxis angewandt werden müssen.

Schepky (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 16) hat ausser den von Hager (Jahresb. für 1867 S. 312) im Glycerin angetroffenen fremden Stoffen noch folgende Beimischungen gefunden: a) *Salpetersäure*, welche darin leicht durch Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure erkannt werden kann, und sie zeigt sich in allen den Glycerinproben, aus denen man einen Gehalt an Chlor durch salpetersaures Silberoxyd abgeschieden hat; b) *flüchtige Fettsäuren*, welche von dem Rohmaterial herrühren, und welche sich leicht durch den ranzigen Geruch zu erkennen geben, wenn man das Glycerin mit einer kleinen Menge von Salpetersäure oder Salzsäure vermischt, und c) *Alkalien*, welche man leicht in dem Rückstande erkennt, welcher beim Verbrennen des Glycerins als Asche zurückbleibt. Nach Schepky trifft man diese Alkalien in dem Glycerin an, welches daneben auch Fettsäuren enthält, und sind sie von Fabrikanten wohl in der Absicht zugesetzt, um den Geruch nach den Fettsäuren zu verdecken.

Spuren von Chlor, Kalk und Schwefelsäure hat Schepky auch in dem im Handel für rein ausgegebenen Glycerin gefunden, und war ein solches dann nicht destillirt und mangelhaft gereinigt, und ist derselbe überhaupt der Ansicht, dass das Glycerin nur durch Destillation rein erhalten werden köune, weil alle bisher verfolgten Reinigungsmethoden stets nur *auffallende* Beimischungen durch *weniger auffallende* ersetzten.

Auch Hirschberg, welcher Schepky's Angaben aus dem „Breslauer Gewerbeblatt“ mittheilt, hat in den von ihm untersuchten Glycerinproben sowohl Kalk als auch Salpetersäure gefunden.

An das Vorkommen von Salpetersäure im Glycerin, deren Zurückbleiben in demselben bei einer Reinigung von Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd doch so nahe lag, scheint man bisher noch nicht gedacht zu haben, während alle anderen erwähnten Körper bereits darin gefunden worden sind, selbst die fetten Säuren (Jahresb. für 1856 S. 150). Nach

Perutz (Polyt. Centralblatt 1868, S. 638) kann die Buttersäure in dem Glycerin 1/4 bis 1/2 Procent betragen, und können von derselben daraus täglich in Stearinfabriken, in welchen man täglich 100 bis 200 Centner Fett verarbeitet, 50 bis 100 Pfund gewonnen werden, und zwar in der Art, dass man die zur Entfärbung des Glycerins ausgenutzte Knochenkohle mit Alkohol auszieht (um sie erst dann zu neuen Entfärbungen wieder zu beleben), und den nun filtrirten und buttersauren Kalk enthaltenden Alkohol-Auszug verwerthet, entweder durch Versetzen mit Schwefelsäure, um sogleich direct *Buttersäure-Aether* herzustellen, oder durch Abdestilliren des Alkohols, Ausfällen des Kalks aus der rückständigen Flüssigkeit mit Oxalsäure, Filtriren und Destilliren des Filtrats, um freie Buttersäure zu erhalten.

Zur Erkennung der Buttersäure in dem Glycerin versetzt Perutz dasselbe mit starkem Alkohol und Schwefelsäure von 1,842 spec, Gewicht; nach dem Durchschütteln zeigt das Gemisch den characteristischen Ananas-Geruch von Buttersäure-Aether, wie schon Deschamps nach dem citirten Jahresberichte angegeben hat.

Die beim Gummi, S. 148, und bei der Salpetersäure, S. 193, mitgetheilten Erfahrungen über das molybdänsaure Ammoniak als Reagens hat Hager (Centralhalle IX, 94) auch zur Prüfung des *Glycerins* auf Zucker oder Dextrin anscheinend mit Erfolg angewandt.

Versetzt man nämlich eine verdünnte Lösung von Glycerin in Wasser mit molybdänsaurem Ammoniak, darauf mit ein wenig Salpetersäure und kocht, so erfolgt nicht die geringste Veränderung in der Farbe; enthält das Glycerin aber Zucker oder Dextrin, so färbt sich die Flüssigkeit blau, besonders intensiv, wenn man das Glycerin stark verdünnt hatte.

Zur Prüfung bringt man daher 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins in ein fingerweites Probirrohr, verdünnt es darin mit 100 bis 120 Tropfen Wasser, setzt 3 bis 4 Centigrammen molybdänsaures Ammoniak und 1 Tropfen 25procentiger Salpetersäure hinzu und kocht etwa $1^1/_2$ Minute lang. Bei Gegenwart der geringsten Menge von Zucker oder Dextrin färbt sich die Mischung blau, sonst nicht.

Dass bei einer geringeren Verdünnung des Glycerins, z. B. mit nur der 5fachen Menge von Wasser, die blaue Färbung auch bei Gegenwart von Zucker oder Dextrin ausbleibt, glaubt Hager dadurch erklären zu können, dass alsdann die Salpetersäure auf das Glycerin wirke und daraus eine organische Säure erzeuge, welche der Reaction hinderlich sey.

Schliesslich ersucht Hager, diese Prüfung mit mehreren Proben des käuflichen Glycerins zu wiederholen und ihm die Resultate mitzutheilen.

Im Jahresberichte für 1867 S. 312 habe ich ferner angegeben, dass hier und dort ein Glycerin in Anwendung gekommen sey, welches sehr reizende Wirkungen hervorgebracht habe, und dass Hager in einem solchen Oxalsäure und Ameisensäure als Ursache davon gefunden hätte. Jacobson (Nieuw Tjidschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1868 S. 66) sucht jedoch jetzt nachzuweisen, dass die Oxalsäure nicht als Ursache der reizenden Wirkung des Glycerins angesehen werden könne.

Die reizende Wirkung des Glycerins ist nicht bloss Aerzten, sondern auch dem Volke längst bekannt, und wissen stellenweise die Leute, z. B. in Rotterdam, schon sehr gut, woher sie ein brauchbares Glycerin zum Heilen des Frostes an Händen zu holen haben, ohne dass solches den Apothekern bekannt zu seyn scheint.

In der Ueberzeugung, dass das Glycerin, welches doch destillirend gewonnen werde, keine Oxalsäure enthalten könne, hat er die Prüfung eines reizend wirkenden Glycerins mit concentrirter Schwefelsäure nach Hager doch angewandt und gefunden, dass es dadurch stark angegriffen und braun bis schwarz gefärbt wurde,

und wenn sich dabei auch einige Gasbläschen entwickelten, so bewiesen sie doch keine Oxalsäure, weil reines Glycerin sich eben so verhielt. Eben so konnte er kein Aufbrausen bemerken, wenn er Oxalsäure in Glycerin löste und diese Lösung vorsichtig mit Schwefelsäure vermischte, und er schliesst daraus, dass man mit Schwefelsäure die Oxalsäure in Glycerin nicht nachweisen könne.

(Das Vorkommen von Oxalsäure und auch Ameisensäure im Glycerin ist aber doch wohl möglich, wenn man dasselbe nach Hager mit Oxalsäure reinigt — Jahresb. für 1865 S. 137 — oder wenn man ein nicht völlig wieder gereinigtes Glycerin in die Hände bekäme, was bei der Bereitung der Ameisensäure — Jahresb. für 1865 S. 139 — rückständig bleibt).

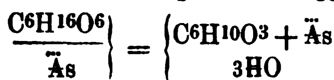
Das reizend wirkende Glycerin gab ferner keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, wenn es nach dem Verdünnen mit Wasser mit Chlorcalcium und Ammoniakliquor vermischt wurde, wogegen es mit Chlorbarium eine Reaction auf Schwefelsäure gab. Ein solches Glycerin machte ferner befeuchtetes Lackmuspapier kräftig roth, und roch, besonders nach dem Auflösen von Borax oder Borsäure darin bestimmt nach Buttersäure, wodurch ein solches reizend wirkendes Glycerin leicht zu erkennen ist, und Jacobson glaubt daher, dass die reizenden Wirkungen einem Gehalt an Schwefelsäure und auch an flüchtigen Fettsäuren zugeschrieben werden müssten. Man kann ihm diese reizenden Wirkungen leicht durch ein wenig kohlensaures Natron nehmen, aber Jacobson hält doch dafür, dass man in Apotheken ein reines Glycerin dispensire, und zwar mit vollem Recht.

Jacobson ist ferner der Ansicht, dass die Angabe von Vogel (Jahresb. für 1867 S. 191), nach welcher 1 Theil Borax zur Lösung 14,7 Theile Glycerin bedürfen soll, auf einem Irrthum beruhen müsse, da man 1 Theil Borax recht wohl in $7^1/_2$ Theilen Glycerin von 1,25 spec. Gewicht unter schwachem Erwärmen völlig auflösen könne, ohne dass die Lösung beim Abkühlen bis zu 0° etwas Borax wieder umkrystallisiren lasse.

Die wahrscheinlichste Ursache der reizenden Wirkung, namentlich auf wunden Stellen, scheint jedoch Duflos erkannt zu haben, nämlich, wie er in seinem „Chemischen Apothekerbuche S. 864" angibt, in einem Gehalt an Acrolein = $C^6H^8O^2$, welcher Körper sich bekanntlich aus dem Glycerin unter Abgabe von $4\dot{H}$ erzeugt, wenn man stark zum Wasser verwandte Substanzen oder auch nur eine gewisse höhere Temperatur darauf wirken lässt. Auch Duflos hat gefunden, dass Oxalsäure und Ameisensäure dem Glycerin nicht die reizende Wirkung ertheilen (offenbar weil sie Wasseratome aus dem Glycerin abscheiden und an deren Stelle zu neutralen, den Fetten analogen Verbindungen eintreten. Dagegen erlangte ein völlig reines und mildes Glycerin die reizende Wirkung, als er es im luftleeren Raume destillirte, und gerade daraus, so wie auch aus der Erfahrung, dass das reizend wirkende Glycerin mit schwefelsaurem Silberoxyd und Ammoniakliquor versetzt das Silber beim Erhitzen reducirt, und dass es durch Auf-

lösen in Wasser und Wiederwegdunsten desselben die reizende Wirkung ganz verliert, folgert Duflos, dass Acrolein dieselbe begründe. Durch Auflösen in Wasser und Wiederabdunsten desselben können wir somit das Glycerin leicht davon befreien und anwendbar machen, wenn es im Uebrigen rein ist.

Glyceryl-Arsenik nennt Schiff (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLVIII, 339) eine den Fetten ganz analoge Verbindung von 1 Atom Lipyloxyd mit 1 Atom arseniger Säure = $C^6H^{10}O^3 + \dddot{As}$, welche nach seinen Versuchen erhalten wird, wenn man 19 Theile reines Glycerin mit 20 Theile fein pulverisirter arseniger Säure so lange mit einander erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist und keine erhebliche Menge von Wasserdampf mehr weggeht. Nach



$$\left.\frac{C^6H^{16}O^6}{\dddot{As}}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^6H^{10}O^3 + \dddot{As} \\ 3HO \end{matrix}\right.$$

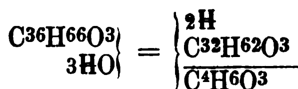
hat dann 1 Atom Glycerin einfach 3 Atome Wasser gegen nur 1 Atom arseniger Säure ausgewechselt.

Nach dem Erkalten bildet dieses Glyceryl-Arsenik eine bernsteingelbe, durchsichtige und im Ansehen den Fetten ähnliche Masse, welche bei + 50° schmilzt, bei + 70° die Consistenz eines dicken Gummischleims und bei +110° die der concentrirten Schwefelsäure besitzt. Etwa bei +250° wird sie zersetzt. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und in Glycerin, aber gar nicht in Aceton. In Wasser gelöst, setzt sie sich mit 3 Atomen Wasser langsam wieder in Glycerin und arsenige Säure um.

Diese Verbindung ist der Grund, warum sich arsenige Säure in Glycerin reichlicher als wie in Wasser löst, und eine Lösung derselben in Glycerin gebraucht man in Färbereien zum Fixiren von Krappfarben, Anilinfarben etc., was daher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu beachten wichtig ist.

Pinguedines. Ueber die Fette und deren Bestandtheile liegen folgende neue Erscheinungen vor:

Elainsäure = $C36H^{66}O^3$. Die schon vor mehreren Jahren von Varrentrapp gemachte Erfahrung, dass sich die Elainsäure, wenn man ihre Verbindung mit Kali bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, nach



$$\left.\begin{matrix} C^{36}H^{66}O^3 \\ 3HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2H \\ \underline{C^{32}H^{62}O^3} \\ C^4H^6O^3 \end{matrix}\right.$$

unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Palmitinsäure und Essigsäure umsetzt, hat P. Javal (Polyt. Centralblatt 1868 S. 78) zu einer vielleicht sehr lukrativen Bearbeitung der Elainsäure verwerthet und das Verfahren sich patentiren lassen. Derselbe erhitzt 1 Theil der Elainsäure mit 2 bis 3 Theilen Kalihydrat, bis sich die Mischung unter Entwickelung von Wasserstoff aufbläht und fährt damit fort, bis sie plötzlich wieder zusammensinkt. Behan-

delt man nun die Masse mit einer gewissen Menge von Wasser, so scheidet sich die Seife (palmitinsaures Kali) ab, weil dabei eine Lösung von essigsaurem Kali und kaustischem Kali entsteht, worin sie unlöslich ist. Die abgeschiedene Seife wird darauf durch Auflösen in Wasser und Wiederausscheiden mit Kochsalz von freiem Kali befreit und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die freie Palmitinsäure ausscheidet, um diese anzuwenden, wozu sie als starre Fettsäure dienen kann. Die Lauge von der Seife wird endlich zu Essigsäure etc. verwerthet. Statt des Kalihydrats kann auch Natronhydrat mit gleichem Erfolge angewendet werden.

Unterscheidung neutraler Fette von fetten Säuren. Für diesen Endzweck hat Jacobsen (Zeitschrift für analytische Chemie VI, 452) das Rosanilin (Anilinroth, Fuchsin etc. — Jahresb. für 1863 S. 138) sehr einfach anwendbar gefunden, indem dasselbe sich, wenn trocken, weder kalt noch beim Erwärmen in neutralen Fetten auflöst, dagegen von freien fetten Säuren mit rother Farbe aufgelöst wird. Man kann dazu auch käufliche Fuchsine (salzsaures, arsensaures Rosanilin) anwenden, indem sie dieselben Dienste leisten. Die freien fetten Säuren lösen davon so viel auf, dass die Lösung fast undurchsichtig roth wird. Ranzige Fette, worin mehr oder weniger von den fetten Säuren frei geworden ist, nehmen davon eine weniger intensiv rothe Farbe an, die aber doch bei auch nur geringen Mengen von freier Fettsäure himbeerroth wird.

Man kann daher auch den Leberthran damit prüfen, ob ihm durch Behandeln mit Pottasche etc. die freien Fettsäuren entzogen worden sind, welche darin seyn und viel zur Wirkung des Thrans beitragen sollen, indem er sich dann mit Rosanilin nicht mehr roth färbt, während er dadurch, wenn echt, in Folge einer ansehnlichen Menge von freien fetten Säuren beim Erwärmen eine dunkelrothe Farbe bekommt. — Das Oleum jecoris Aselli enthält nach den gewöhnlich üblichen Methoden hergestellt und ohne nachherige Künsteleien allerdings mehr oder weniger freie Fettsäuren, ob dieselben aber schon frei in den Lebern vorkommen, wie Jacobsen anzunehmen scheint, dürfte wohl noch nicht als entschieden angesehen werden können.

Schmelzpunkte der starren Fette. Ueber die Temperatur, bei der die gewöhnlichsten Fette schmelzen und nachher wieder erstarren, sind von Wimmel (Poggend. Annal. CXXXIII, 121) neue und eben so umsichtig gewählte als sorgfältig ausgeführte Versuche ausgeführt worden:

a. *Cera flava* schmilzt bei + 62 bis 62°,5 und erstarrt dann gleich unterhalb des Schmelzpunkts wieder ohne Temperatur-Erhöhung. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen + 61 und + 64°.

b. *Cera alba* schmilzt bei +63 bis +63°,5 und erstarrt dann gleich unterhalb des Schmelpunkts wieder ohne Temperatur-Erhö-

hung. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +63 und +70°.

c. *Cera japonica* schmilzt bei +53°,5 bis +54°,5 und erstarrt dann wieder bei +40°,5 bis +41° unter Selbsterhöhung der Temperatur auf + 45°,5 bis +46°. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +42° und +55°.

d. *Sevum ovillum recens* schmilzt bei +47° und erstarrt dann wieder bei +36° unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +40 bis +41°. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +38 und +41°.

e. *Sevum ovillum vetustum* schmilzt bei +50°,5 und erstarrt dann wieder bei +39°,5 unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +44° bis +45°.

f. *Sevum bovinum recens* schmilzt bei +43° und erstarrt dann wieder bei +33° unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +36 bis +37°. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwanken zwischen +37° und +59°,6.

g. *Sevum bovinum vetustum* schmilzt bei +43°,5 und erstarrt dann wieder bei +34° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf +38°.

h. *Cetaceum* s. Sperma Ceti schmilzt bei +44° bis +44°,5 und erstarrt dann wieder gleich unterhalb des Schmelzpunkts ohne Selbsterhöhung der Temperatur. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +42°,7 und +59°.

i. *Butyrum Cacao* schmilzt bei +33°,5 bis 34° und erstarrt dann wieder bei +20°,5 unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +27° bis +29°,5. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +29° bis +50°.

k. *Balsamum Nucistae* schmilzt bei +43°,5 bis +44° und erstarrt dann wieder bei +33° unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +41°,5 bis +42°. — Wimmel konnte keine Angaben über den Schmelzpunkt finden, aber im Jahresberichte für 1866, S. 97, sind die neueren von Ricker, Koller etc. angegeben, welche ihn = +45°, +47° etc. fanden.

l. *Oleum Palmae: frisches weiches* schmilzt bei +30° und erstarrt dann wieder bei +21° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf +21°,5; *frisches* und *härteres* schmilzt bei +38° und erstarrt dann wieder bei +24° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf +25°, und *altes* schmilzt bei +42° und erstarrt dann wieder bei +38° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf +39°,5.

m. *Butyrum Cocois* schmilzt bei +24°,5 und erstarrt dann wieder bei +20° bis +20°,5 unter Selbsterhöhung der Temperatur auf +22° bis 23°. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt = +20° stimmen damit gut überein.

n. *Axungia Porci* schmilzt bei +41°,5 bis +42° und erstarrt dann wieder bei +30° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf +32°. Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt schwankten zwischen +26° und +31°.

o. *Butyrum vaccinum recens* schmilzt bei + 31° bis + 31°,5 und erstarrt dann wieder bei + 19° bis + 20° unter Selbsterhöhung der Temperatur auf + 19°,5 bis + 20,5, und *frische Fassbutter* schmilzt bei + 32,°5 und erstarrt dann wieder bei + 24° unter Selbsterhöhung der Temperatur bis auf + 25°,5. — Die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt der Butter schwanken zwischen + 36° und + 40°.

Als interessant und vielleicht auch auf die Prüfung der Fette anwendbar, mache ich schliesslich auf die schon häufig gemachte Erfahrung aufmerksam, dass gewisse Fette nach dem Schmelzen bei einem gewissen niederen Temperaturgrade wieder erstarren und hierbei entweder *keine* oder eine zuweilen sehr *erhebliche* Menge von Wärme aus sich frei machen, wie das erstere namentlich beim Wachs und Wallrath der Fall ist; es könnte daher wohl möglich seyn, dass auch solche Fette eine deutlich bemerkbare Menge von Wärme beim Erstarren frei machten, wenn sie mit Fetten, welche beim Erstarren viel Wärme frei machen (z. B. Hammeltalg, Rindertalg, Japanisches Wachs) verfälscht worden sind. Dies verdient wenigstens geprüft zu werden.

Entfärbung der fetten Oele. Die im vorigen Jahresberichte, S. 318, dazu angegebene Behandlung der fetten Oele ist auch von E. Dietrich (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 169) mit eignen Versuchen erforscht und für viele Fälle anwendbar gefunden worden. Er verwendet dazu den wohlbekannten und leicht herstellbaren Chamaeleon minerale, und die Behandlungsweise z. B. des *Leinöls* damit ist folgende: Man bringt z. B. 2 Pfund des Chamaeleons in einen mit Hahn versehenen Bottich, giesst 60 bis 80 Pfund heisses Wasser darüber, rührt gut durch, fügt 100 Pfd. Leinöl dazu, arbeitet mittelst eines Reiserbesens alles gründlich durch einander und lässt unter öfterer Wiederholung dieser Durcharbeitung 2 Tage lang stehen. Dann setzt man 30 Pfund siedendes Wasser und hierauf 10 Pfund rohe Salzsäure hinzu und lässt unter öfterem kräftigen Durchrühren 4 bis 5 Tage lang stehen. Dann hat sich das gereinigte Oel scharf von der wässrigen Flüssigkeit abgesondert, so dass man es durch den Hahn davon abfliessen lassen kann. Nun wird es mit höchstens + 30° warmem Wasser so lange gewaschen, bis dieses keine Salzsäure daraus mehr aufnimmt, vollständig vom Wasser befreit und durch Filz filtrirt. Das Oel ist nun ungefähr so hell, wie wenn es 6 bis 8 Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen wäre, und hat die Eigenschaft eines guten Leinöls, aber dadurch noch besser, dass die fremden Stoffe (Schleim etc.) grösstentheils daraus entfernt worden sind.

Wie leicht einzusehen, so besteht diese Reinigung in einer sich fast nur auf die fremden Stoffe erstreckende Oxydation durch die Mangansäure, weshalb das Oel dabei auch nur $1\frac{1}{2}$ bis 2 Procent an Gewicht verliert. Die erste Mischung bekommt ein Ansehen, etwa wie mit Milch zubereitete Chocolade, dann bei dem Stehen

in Folge der völligen Reduction der Mangansäure zu Manganoxydul das eines hellen Liniments. Die hinzukommende Salzsäure bewirkt dann völlige Scheidung der emulsionsartigen Mischung mit Absonderung des Oels.

Die Kosten dieser Reinigung für 100 Pfund Leinöl berechnet Dietrich auf 2 Thaler.

Diese Reinigungsweise hat Dietrich dann auch noch bei anderen fetten Oelen, Wachs, Schellack etc. geprüft und dabei folgende Resultate im Allgemeinen erhalten: die nicht trocknenden Oele bleichen rascher, vollständiger, und mit weniger Chamaeleon, wie die trocknenden, und alle Oele verändern dabei Geruch und Geschmack. Rüböl reinigt man billiger mit Schwefelsäure und Palmöl mit Kalibichromat; Bienenwachs und japanisches Wachs mussten dazu in Benzin gelöst werden: das erstere wurde fast ganz weiss, das letztere dagegeu gelb und spröde; auf Schellack, Waschschwämme und Leinwand zeigte sich nur eine geringe bleichende Kraft; Baumwolle wurde dagegen leicht und vollständig gebleicht.

Da nun das Bleichen von Mandelöl, Olivenöl und Leberthran keinen Werth hat, so hält Dietrich seine Entfärbungsmethode nur aber sehr empfehlenswerth für Leinöl, Mohnöl und für Baumwolle.

Axungia Porci. Hoffmann (Archiv der Pharmac. CLXXXVI, 246) hat aus einer Droguenhandlung ein *Schweineschmalz* erhalten, welches die auffällige Eigenschaft hatte, dass die damit bereitete rothe Quecksilberoxyd-Salbe jedesmal bis zum folgenden Tage weiss geworden war, und dass die damit verfertigte Jodkalium-Salbe langsamer und schwächer gelb wurde, wie mit selbst bereitetem guten Schmalz.

Eine Mineralsäure und ungewöhnlich viel Wasser konnte Hoffmann darin nicht finden, und er glaubt, dass eine eigenthümliche Rancidität desselben jene Erscheinungen bedinge, welche es auf der Reise von Amerika, woher das Fett gekommen war, bekommen habe.

Dann gibt Hoffmann einige Nachrichten über die grossartigen Schweine-Schlächtereien in Cincinnati, in welcher Beziehung ausführlichere Mittheilungen bereits im Jahresberichte für 1852 S. 62 gemacht worden sind.

Oleum Amygdalarum dulcium. Die Prüfung des *Mandelöls* auf eine Verfälschung mit dem fetten Oel aus Aprikosen-Pfirsichkernen, wie ich sie nach Nickles im Jahresberichte für 1866, S. 306, mitgetheilt habe, ist von Hager einer experimentellen Nachprüfung unterzogen, aber nicht sicher anwendbar gefunden worden. Derselbe vermochte mit einem Gemisch gleicher Theile echten Mandelöls und Aprikosenkernenöl das die Verfälschung ausweisende trübe und weiss werdende ölige Filtrat nicht zu erzielen, und nur darin zeigte sich ein Unterschied, dass das Oelgemisch mit

dem Kalkhydrat ein dicklicheres Gemisch gab, als reines Mandelöl, und dass die Filtrate von allen übrigen fetten Oelen (Olivenöl, Erdnussöl) sehr klar und auch mehr oder weniger entfärbt waren. Hager lässt es jedoch dahin gestellt seyn, ob vielleicht ein etwas grösserer oder geringerer Gehalt an Wasser in dem Kalkhydrat das von ihm erhaltene Resultat bedingt habe.

Im Uebrigen bemerkt Hager, dass ein grosser Theil des Mandelöls der Droguisten seit mehr denn 15 Jahren nichts mehr und nichts weniger als das Oel aus den Kernen der Aprikose und des Pfirsich sey, und dass es aus den mandelartigen Kernen einer grossen Pfirsichart gepresst werde. Diese grossen Pfirsichkerne soll der Droguist *kleine Mandeln* nennen, und würde man sie auch dafür halten, wenn die sehr ungleiche Oberfläche derselben nicht das Herkommen von einer *Persica* verriethe. Das Oel daraus weicht nach Hager in keiner Weise von dem wahren Mandelöl ab und kann nach ihm, bei rechtem Lichte besehen, nicht als eine verwerfliche Substitution des Mandelöls angenommen werden.

Wer also echtes Mandelöl haben will, geht daher nur sicher, wenn er dasselbe selbst aus Mandeln bereitet.

Oleum jecoris Aselli. Ueber die Industrie des *Leberthrans* auf der norwegischen Inselgruppe *Lofoden*, so wie beiläufig auch in Finnmarken, Christianssund etc. in Norwegen sind von Howden (Pharmac. Journ. and Transact. IX, 312—221) sehr interessante Nachrichten mitgetheilt worden, welche derselbe von dem englischen Kaufmann Sharpe in Christiania, so wie durch diesen wiederum von dem Apotheker Möller daselbst und den beiden auf den Lofoden als Beamte fungirenden Capitainen Olsen und Heyerdahl eingezogen hatte, und welche unsere Kenntnisse von dem Leberthran aus jenen Localitäten im Anschluss an die neueren Nachweisungen über den Leberthran von Bergen, Aalesund und Dänemark (Jahresb. für 1866, S. 311—313 und für 1867 S. 319) noch sehr berichtigen und vervollständigen.

Zunächst kann angenommen werden, dass der Leberthran auf den Lofoden nur aus den Lebern vom *Kabliau*, *Gadus Morrhua*, gewonnen wird, aber noch nicht mit der Sorgfalt, wie in Dänemark, Aalesund und theilweise auch schon in Bergen.

Alljährlich zu Anfang des Monats Januar kommt dieser Kabliau aus tiefer See zu ungeheuren Schaaren in den Westfjord, eine zwischen den Lofoden und dem Festlande sich 30 Meilen lang hinziehende, gegen die heftigen Nordwinde der Eisgegenden, ungestümen Wogen und Strömungen des atlantischen Meeres etc. geschützte Bay (Meerbusen), um allen Anzeichen nach instinctmässig darin seine Propagation ungestört zu vollziehen Mit diesem heerschaarenweisen Auftreten des Kabliaus in dieser Bay verschwinden in derselben nun auch sofort alle anderen darin lebenden Fische, so dass selbst die zum Fangen des Kabliaus dienenden Häringe von anderswoher bezogen werden müssen, und daher in

derselben auch kein anderer Fisch zum Bereiten des Leberthrans, wie der Kabliau, gefangen werden könnte.

Gleich nach dem Erscheinen des Kabliaus in dieser Bay wird von den an der Küste wohnenden Landleuten und Bauern der Fang desselben zwar unverzüglich, jedoch nur wenig belangreich angefangen, aber Fischer von Fach sind es, welche dann erst hier, zum Theil weit her, bis zu 25,000 Mann zusammen kommen, mit den Unternehmern auf den Lofoden ihre herkömmlichen Contracte erneuern, den Hauptfang in der ersten Woche des Februars beginnen, bis zum 14. April fortsetzen und nun abschliessen, selbst wenn der Fang dann noch sehr lohnend verfolgt werden könnte, weil sie nur bis zu diesem Tage sich verpflichten und dann so sehnsüchtig wieder nach ihrer Heimath eilen, um in derselben das Osterfest zu feiern, dass es den Unternehmern nur ausnahmsweise einmal gelingt, sie von ihrer Heimreise zurückzuhalten und länger dauernde Contracte mit ihnen abzuschliessen.

Zum Fangen des Kabliaus benutzen die Fischer theils tief reichende Hamen (Fischhebern), theils lange Angelschnüre und theils Netze, und als Köder gewöhnlich Häringe, welche gekauft werden müssen, daher auch Würmer, Dorschrogen und Muscheln, jedoch nur zuweilen, weil der Kabliau damit viel weniger angelockt werden kann. Der beste Köder für den Kabliau wäre zwar der Capelin (Mallotus groenlandicus), aber derselbe darf gesetzlich nicht verwendet werden, weil dieses wegen seiner Seltenheit nur von einigen Fischern gescheken könnte, die damit dann zum Aergerniss ihrer Collegen ungleich viel mehr fangen und den noch nicht gefangenen Fischen einen Widerwillen gegen jeden anderen Köder einflössen würden.

Mit diesen Hülfsmitteln rudern die Fischer auf ein Signal der Behörde nach den ihnen angewiesenen Localitäten zum Fang aus, welche für die mit Netzen und langen Angelschnüren arbeitenden 1 bis 2, und für die mit Hamen fangenden 4 bis 6 engl. Meilen entfernt sind, die ersteren jeden Nachmittag, um nach dem Auslegen der Fangmittel des Abends wieder zurückzukehren, und am folgenden Morgen wieder zum Einholen der gefangenen Fische, dagegen die letzteren des Morgens, um den ganzen Tag über fortzubleiben und jeden Abend mit der Beute zurückzukommen. Wie diese Fische nun auch gefangen worden seyn mögen, so kommen sie doch todt an den Ufern der Lofoden an; die ersteren finden sie des Morgens schon in ihren Fangwerkzeugen todt, während die in den Hamen sich fangenden wohl lebend hervorgezogen werden, aber auf der Rückreise sterben. Ein gewaltsames Tödten ist also überall nicht erforderlich. Die Anzahl der in dem Westfjord auftretenden Kabliaus ist, wie gesagt, ungeheuer, aber weder sie noch die der davon gefangenen kann genau abgeschätzt werden, zumal auch jeder Tag, an welchem die Fischer wegen ungünstiger Witterung nicht auf den Fang ausziehen können, einen erheblichen Einfluss darauf hat. Dass aber die Anzahl der in der erwähnten Zeit gefangenen Fische eine grosse Bedeutung hat, kann aus der weiter

unten angegebenen Menge von Thran gefolgert werden, welche aus den Lebern derselben erzielt wird.

Die angebrachten Kabliaue werden von den Fischern sogleich in 4 Theile zerlegt, indem sie ihnen den Kopf abschneiden, dann Leber und Rogen herausnehmen. Der *Rogen* wird gewöhnlich sofort eingesalzen; der enthauptete und entleerte *Fisch* wird an Fischhändler verkauft oder von den Fischern selbst zum Trocknen aufgehangen und als Stockfisch später nach Bergen zum Verkauf mitgenommen, und die *Lebern* endlich theils gleich auf Leberthran bearbeitet und theils in Fässer verpackt, um nach der Heimkunft aus denselben den Thran zu erzielen. Die sofortige Bearbeitung eines Theils der Lebern geschieht auf die Weise, dass man dieselben in 8 bis 12 Oxhoft fassenden hölzernen Bottichen mit hölzernen Stangen zerschlägt und zerrührt, dann bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stellt und den dabei sich daraus absondernden und oben auf ansammelnden Thran abfliessen lässt, um ihn als eine feine und klare Sorte für sich mit in die Heimath zu führen, während die rückständige Lebermasse zu einer weiteren Behandlung in Fässern nach der Heimath mitgenommen wird.

Nach der Rückkehr bereiten die Fischer aus der eben erwähnten, beim Abfliessen des feinen Leberthrans zurückbleibenden Lebermasse ein Brennöl, oder sie lassen dieselbe in offenen Bottichen stehen, wobei sie unter Abscheidung eines allmälig immer dunkler werdenden Thrans der Fäulniss unterliegt. Die nicht sogleich bearbeiteten und in Fässern mit heimgeführten Lebern sind schon während der Aufbewahrung auf den Lofoden und namentlich auf dem Transport so verletzt und zerrissen, dass schon nach dem Oeffnen der Fässer ein grosser Theil des Thrans derselben ohne Weiteres davon abfliessen gelassen werden kann. Dem so erhaltenen Thran wird der vorhin erwähnte schon sogleich auf den Lofoden erzielte feine Thran zugesetzt, und diese Mischung betrifft nun den *hellgelben* (hellblanken) *Leberthran* für den Handel. Die dadurch nur erst theilweise erschöpften Lebern werden in eisernen Kesseln über freiem Feuer mässig erhitzt, wobei sich zunächst ein Oel daraus abscheidet, welches gesammelt wird und den *braunen Leberthran* für den Handel darstellt. Durch weiteres Erhitzen bis oder etwas über + 100° verwandelt sich der Rest in sehr zusammengeschrumpfte und harte Massen und in ein dunkles, fast schwarzes Oel, welches letztere den *dunklen Leberthran* für den Handel bildet.

Mit allen diesen Arbeiten sind die Fischer gewöhnlich erst im Mai fertig, und betrachtet man sie näher, so folgt daraus, dass zwischen dem Tode der Kabliaue und der Erzielung des Thrans aus ihren Lebern ein ansehnlicher und bisher von uns nicht so genau gekannter Zeitraum liegt, den man durchschnittlich auf 1½ bis 4 Monate abschätzen kann; denn es ist klar, dass die schon Ende Januar und Anfangs Februar gewonnenen Lebern erst im April zur Bearbeitung auf Leberthran gelangen, und dass selbst die am Ende des Fischfanges gesammelten Lebern wegen des

Transportes und wegen Mangel an eisernen Kesseln noch eine nicht unbedeutende Zeit lang darauf warten müssen. Diese ungleich alten Lebern werden nicht gesondert behandelt, sondern durch- und miteinander, und sind von denselben dann wiederum die besten und ölreichsten auch die ältesten und am meisten verdorbenen, und so umgekehrt die ölärmeren der Zeit ihrer Einsammlung entsprechend frischer und wenig verdorbener, worüber die neueren Mittheilungen eine genauere Aufklärung gewähren, zufolge welcher der Kabliau 4 Localitäten bewohnt, die er alljährlich sehr regelmässig wechselt, nämlich den tiefen atlantischen Ocean, die Küsten von Norwegen, Island und Neufoundland. Der *atlantische Ocean* kann als die eigentliche Heimath angesehen werden, welche er vom October bis Ende December bewohnt und von der er in ungeheuren Schaaren auszieht und zu der er immer wieder zurückkehrt, zunächst südwestlich so, dass er Anfangs Januar an der *norwegischen Küste* auftritt, um hier, und zwar wie schon oben erwähnt, vorzugsweise in dem geschützten Westfjord, zwischen den Lofoden und dem Festlande, seine Propagation zu vollziehen und darauf im April seinen Rückzug wieder anzutreten, aber nun so, dass er das atlantische Meer in der Richtung auf *Island* zu, an deren Küste er die Monate April und Mai verweilt und während der Zeit reichlich gefangen wird, bis an die Küste von *Neufoundland* durchstreift, an welcher er im Juny oder July erscheint und bleibt, bis er sich im October in den atlantischen Ocean wieder zurückzieht, um nach 3 Monaten wieder an die norwegische Küste auszuwandern und denselben Kreisgang zu wiederholen. Den Aufenthalt an der Küste von Neufoundland, während dessen er auch da in grosser Menge gefangen wird, wählt er offenbar instinctmässig zu seiner Ernährung, wozu er die hier vorkommenden ungeheuren Heerschaaren von Capelinen (Mallotus groenlandicus), Tintenfischen (Sepia officinalis) und Häringen (Clupea Harengus) raubgierig verfolgt und verschlingt, um sich im October wohlgenährt und mit fettreichen Lebern in's atlantische Meer rückzuziehen und daraus im Januar an der Küste von Norwegen wieder zu erscheinen, an welcher er weniger wegen seiner Ernährung als wegen seiner Propagation verweilt, daher hier allmälig abmagert und fettärmere Lebern bekommt, in welchem Zustande er im April wieder abzieht und der reichlichen und fetten Kost an der Küste von Neufoundland wieder zueilt. Zwischen dem Erscheinen an der Küste von Norwegen und Neufoundland liegt daher gerade ein Zeitraum von 6 Monaten. In diesen Nachweisungen liegt im Allgemeinen gerade nichts Neues, aber sie präcisiren genauer, wie die bisherigen, die Zeit und den Zweck der Wanderungen des Kabliaus, so wie den Fang desselben an den verschiedenen Orten. An dieselben schliesst sich jedoch noch eine andere Nachweisung an, aus welcher zu folgern scheint, dass der Westfjord an den Lofoden vielleicht die einzige natürliche Brutstätte für den Kabliau ist, weil er hier nur allein und zwar in dem Jahrestheile auftritt und verweilt, in dessen Mitte (Februar) gerade, wie schon lange

bekannt, die naturgemässe Laichzeit desselben fällt. Nun zeigt sich der Kabliau allerdings auch der ganzen Küste von Norwegen entlang und stellenweise selbst sehr reichlich, wie namentlich bei Finnmarken (weiter hin immer weniger, namentlich bei Bergen und Tromsoë, wo nach De Jongh — Jahresb. für 1843, S. 82 — der *Dorsch* — Gadus Callarias — ihn ersetzt und vorzugsweise zur Bereitung von Leberthran gefangen wird), aber weder so allein und so massenhaft, wie im Westfjord, noch früher als im April und Mai, also erst nachdem er seine Brutstätte bereits verlassen hat. Unter den Fischen, mit welchen z. B. bei Finnmarken der Kablian gesellig und feindlich erscheint und gemeinschaftlich gefangen wird, befinden sich ausser Scymus borealis, Selachus maximus, Squalus spinax, Squalus acanthias und Mallotus groenlandicus, der *Schellfisch* (Gadus Aeglefinus), der *Leng* (Gadus Molva), der *Wittling* (Gadus Merlangus), insbesondere aber der *Köhler* oder *Seij* (Gadus carbonarius) und der *Gadus virens* so reichlich, dass seine Anzahl der des Kabliaus gleichkommt, und da nun der Gadus virens kein anderer Fisch ist, als der Kabliau in seiner Jugend, so wird vermuthet, dass dieses auch mit dem Köhler der Fall sey.

Alle hier genannten Fische besitzen ölreiche Lebern, und da nun die sehr ungebildeten Bauern dieses Theils der norwegischen Küste, besonders zu Finnmarken, auch Leberthran ohne Aufsicht bereiten, so erscheint wohl die Annahme gerechtfertigt, dass sie dieses ohne Sortirung der Lebern von allen den Fischen und ohne besondere Sorgfalt thun, und dass sie dennoch den erzielten Thran nach Bergen bringen und hier als *Lofodener* Leberthran verkaufen. Von dem Thran, welchen die Bauern und Landleute auf den Lofoden bereiten und nach Bergen bringen, kann dieses nicht gesagt werden, weil ihnen dazu in der Zeit, in welcher sie sich damit befassen, nur Lebern aus dem Kabliau zu Gebote stehen.

Seit mehreren Jahren hat sich der Apotheker Möller in Christiania viele Mühe gegeben, eine bessere Bereitungsweise für den Leberthran zu ermitteln, wie im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, und besteht die von ihm als zweckmässig gefundene im Folgenden: Unmittelbar nach Ankunft der Fische am Ufer werden die aus denselben gewonnenen Lebern sortirt, die kleinern, verletzten, ölarmen und kranken davon entfernt, die guten gehörig von der Gallenblase befreit, gewaschen und ohne Verzug in einer Maschine zum Brei zerrieben, dieser in einem Apparate durch aussen darauf wirkenden Wasserdampf unter Rühren und Drücken mit einem grossen Löffel von Holz auf + 38° bis + 49° erwärmt und das Oel in dem Maasse, als es sich aus der Lebermasse ausscheidet, abfliessen gelassen. Alles gesammelte Oel wird jetzt noch unter + 4,°5 abgekühlt und das dabei sich ausscheidende Stearin abfiltrirt. Aeltere Lebern erfordern zum Ausscheiden des Oels eine etwas höhere Temperatur, aber das Oel fällt um so heller, klarer und milder aus, je frischer die Lebern und je niedriger die Temperatur zur Ausscheidung desselben. Es ist nie braun, wird aber

beim Verwahren in hölzernen Fässern allmälig etwas dunkler. Aus 3 Barrels Lebern wird auf diese Weise 1 Barrel feiner und $^1/_4$ Barrel dunkler Thran erhalten. Diese Bereitungsweiso soll bereits auf den Lofoden, in Söndmöre, Christiansund und Finnmarken angewandt und 1 Gallone (im Volum = 3785 Grammen Wasser) des nach derselben erzielten Thrans für 8 bis 9 engl. Schillinge verkauft werden.

Die Anzahl der alljährlich an den Küsten von Norwegen, Island, Neufoundland und Schweden gefangenen Kabliaue schätzt man auf 54 Millionen, wovon allein 18 Mill. frisch zu Markt gebracht und die übrigen 36 Mill. einerseits zur Bereitung von Leberthran verwandt und anderseits theils zu *Stockfisch* getrocknet, theils zu *Laberdan* eingesalzen und theils zu *Klippfisch* eingesalzen und getrocknet werden. Aber darum braucht nicht im Entferntesten eine Ausrottung besorgt zu werden, indem der Rogen von einem Weibchen 9 Millionen Eier einschliessen kann und 6 solcher Weibchen jenen Abgang schon würden ersetzen können.

An der gesammten norwegischen Küste werden alljährlich 60,000 Barrel oder Tonnen (1 = 216 bis 252 Zollpfund) Leberthran gewonnen, wovon die Lofoden allein 25,000 Barrel liefern. Die auf Island und Neufoundland erzielte Quantität stand noch nicht sicher zu ermitteln.

Bergen am Meerbusen Waag der Nordsee ist für den norwegischen Leberthran das erste und alleinige Emporium, worin daher jene 60,000 Barrel alljährlich zusammenkommen und woraus er dann in alle Welt versendet wird. Nicht bloss bringen ihn die Bauern und Landleute der an der Küste näher belegenen Orte, sondern auch dieselben und die Fischer auf den Lofoden alle ihre ausschliesslich vom Kabliau gewonnenen Producte dahin zu Markte im Mai und Juni, die letzteren selbst wenn sie die Lebern etc. auf den Lofoden theurer verkaufen könnten, nicht bloss weil es einen besondern Reiz für sie hat, an den Markttagen die Stadt durch ihr so zahlreiches Erscheinen ungewöhnlich zu beleben und sich darin zu belustigen, sondern auch weil sie ihr Wegbleiben als nachtheilig für ihren Ruf ansehen. Regierungsseitig bestellte Makler sind es, welche den an den Markttagen angebrachten Leberthran zu 3 Sorten: *hellgelben*, *helbraunen* und *braunen* abschätzen, und Kaufleute, welche ihn dann übernehmen und nach dieser Abschätzung ungleich bezahlen. Von dem hellbraunen Thran bezahlen sie 1 Barral (durchschnittlich = 235 Zollpfund) mit $13^1/_2$ bis 15 Thaler. Wonach die Makler und Händler in Bergen, welche keine wissenschaftliche Bildung haben sollen, die Abschätzung zu den 3 Sorten realisiren, ist nicht mitgetheilt worden, aber wahrscheinlich nur nach der Farbe, Geruch, Geschmack und Klarheit.

Allmälig hätten wir nun wenigstens von den wichtigsten Localitäten, wo der Leberthran gewonnen wird, eine specielle und authentische Kenntniss über die Materialien, woraus man ihn erzielt, und die Methoden, nach welchen man ihn bereitet, erlangt. Bei

einer Vergleichung der älteren und neueren (in den letzten Jahresberichten und im Vorhergehenden mitgetheilten) Angaben darüber wird man leicht finden, dass der in unseren Handel kommende Leberthran in Rücksicht sowohl auf seinen Ursprung und seine Zubereitungsweise als auch davon wiederum abhängig auf seine Bestandtheile und Wirkungen eine nur sehr variirende Substanz seyn kann, aus welcher sowohl durch Abänderungen in der Bereitungsweise als auch durch ungleiche Vermischung verschiedener Arten, wie sie jedenfalls stattfinden muss, wenn man alle die in Bergen ankommenden Varietäten zu nur 3 Arten vereinigt, ein noch bunteres Allerlei resultirt. Tritt nun die Frage heran: welche Art oder Sorte ist die beste und wirksamste, und wodurch können wir diese Attribute sicher erkennen? so ist die Entscheidung derselben, trotz aller bisherigen ernsten Bestrebungen, auch jetzt noch eben so unsicher wie unvollkommen geblieben und völlig erschöpfend vielleicht niemals zu erreichen. Eine möglichst helle Farbe und völlige Klarheit, ein dem Thran eigenthümlicher reiner Geruch und gewisse von den aufgelösten Bestandtheilen abhängige chemische Reactionen weisen nur eine entsprechend sorgfältige Zubereitung, aber nicht den Ursprung aus. Geht man jedoch von der gewiss nicht unbegründeten Ansicht aus, dass das flüssige Fett, so wie es natürlich in den Lebern vorkommt, nur allein den Begriff von Leberthran involvirt, dass dasselbe ferner nur allein aus den Lebern des Kabliaus ursprünglich den grossen Ruf als Heilmittel begründet hat, und dass eine dunklere Farbe etc. desselben, als wie es in diesen Lebern natürlich besitzt, nur von hineingekommenen, durch Fäulniss oder höhere Temperatur aus den natürlichen Bestandtheilen des Oels und der übrigen Lebermasse erzeugten und eben so verschiedenartigen als wechselnden Verwandlungsproducten herrührt, so zeigen uns die vorstehenden neuen Mittheilungen einen Weg an, auf welchem wir eben so einfach als sicher das Beste und Wirksamste erreichen können, nämlich wir wenden uns nach den Lofoden. Hier liegeu alle Bedingungen dazu vor; hier kommt in den Monaten Januar, Februar und März regelmässig nur der Kabliau vor; hier muss ein selbstständiges Emporium errichtet und der erzielte Thran nicht nach Bergen gebracht werden; hier muss aber jedenfalls eine Bereitungsweise eingeführt werden, welche das natürliche Fett möglichst unverändert liefert. Man sollte denken, dass alles dieses mit den 25,000 dort zusammenkommenden Fischern wohl zu erreichen sey und den Bewohnern auf den Lofoden eine lukrative und willkommene Industrie gewähren werde, zumal wenn jenen Fischern auf den Lofoden ein Ersatz für ihre Vergnügungen in Bergen geboten würde. Und fragen wir nun: wer könnte und sollte diesen Ausweg mit Erfolg betreten? so dürfte dies wohl nur von grösseren Droguisten geschehen können.

Schliesslich glaube ich noch darauf aufmerksam machen zu sollen, dass bei Mittheilung der Arbeit von Howden in dem „Archiv der Pharmac. CLXXXIII, 235“ in deutscher Sprache die

Worte „Gadus Morrhua und Codfish“ überall unrichtig mit „Dorsch“ übersetzt worden sind, während sie doch den „Kabliau“ betreffen.

Ueber den Leberthran und ähnliche thierische Fette hat auch Henkel (N. Jahrbuch für Pharmac. XXX, 206) eine Abhandlung herausgegeben, woraus ich nach dem, was ich im Vorhergehenden und in den früheren Jahresberichten mitgetheilt habe, nur die Prüfung des Leberthrans für medicinische Zwecke hervorheben zu sollen glaube, welche Henkel dazu empfiehlt:

Zunächst prüft man den Geruch und Geschmack; beide dürfen nur schwach an den Ursprung erinnern, so dass nur ein wenig bemerkbarer Fischgeruch und Geschmack vorhanden ist. Dann prüft man sein Verhalten beim Abkühlen bis zu 10 bis 7°,5C.; erfolgt dabei eine starke Ausscheidung von Stearin, so ist der Thran medicinisch nicht verwendbar, sondern zurückzuweisen.

Buttersäure-Gährung. Bei dieser Gährung, wenigstens, wenn sie mit Johannisbrod (Jahresb. für 1846 S. 52) ausgeführt wird, hat Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 70) auch die Bildung von *Capronsäure* erkannt. Nachdem er schon öfter die Beobachtung gemacht hatte, dass bei der Rectification der rohen Buttersäure zuletzt eine ölige Säure zurückblieb, welche erst in viel höherer Temperatur überging und sich nur schwer in Wasser löste, namentlich wenn die Masse länger wie gewöhnlich der Gährung überlassen worden war, unternahm er einen speciellen Versuch darüber mit 1000 Pfund Johannisbrod. Die damit erzielte rohe Buttersäure wurde rectificirt, die Destillation unterbrochen, als keine reine Buttersäure (welche bekanntlich bei +157° siedet) mehr überging, und der Rückstand mit Wasser destillirt, wobei eine Lösung von Buttersäure in Wasser überging, auf der die fragliche Säure schwamm. Dieselbe wurde abgenommen, durch Waschen mit Wasser von noch anhängender Buttersäure befreit, durch Schütteln mit Kochsalz (soll vielleicht Chlorcalcium heissen?) entwässert und der Rectification unterworfen: bei +187° fing sie an zu sieden, es destillirte etwas Wasser und ölige Säure ab, bis der Siedepunkt auf +198° gestiegen war, bei dem nun bis zu Ende die fragliche Säure überging, von welcher 5 Pfund erhalten wurden, und welche folgende Eigenschaften besass:

Sie war farblos, ölig flüssig, roch schweissartig und an Essigsäure erinnernd, hatte 0,925 spec. Gewicht bei +27°, löste sich leicht in concentrirter Buttersäure und Schwefelsäure und wurde durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Eben so löste sie sich leicht in Alkohol und Fuselöl, und in den Lösungen konnten mit Hülfe von Schwefelsäure und Wärme leicht capronsaures Aethyl- und Amyloxyd erzeugt werden. Mit Baryt bildete sie ein in schön weissen und seideglänzenden Büscheln von 3/4 Zoll langen spiessigen Krystallen anschiessendes Salz, welches nach dem Trocknen bei +100° einen Gehalt von 41,851 Proc. Baryt besass, der mit

capronsaurem Baryt = $\dot{B}a + C^{12}H^{22}O^{3}$ übereinstimmt, indem die Berechnung nach dieser Formel den Gehalt zu 41,72 ergibt.

Um zu erfahren, ob diese Capronsäure schon im Johannisbrod fertig gebildet vorkomme oder wirklich ein constantes Nebenproduct bei der Buttersäure-Gährung sey, kochte Sticht 200 Pfund Stärke mit Wasser zu Kleister und überliess denselben mit Kreide und magerem Fleisch der Buttersäure-Gährung. Nach 14 Tagen konnten dann aus der Masse, ausser der Buttersäure, 12 Unzen von der Säure erzielt werden, welche sich als Capronsäure zu erkennen gab.

b. Einatomige Alkohole.

Weingährung. Ueber diessen Process äussert sich Strohecker (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 39) so: „Sie findet durch den Pilz statt. Unter anderem ist der Zutritt von Sauerstoff zur Gährungsflüssigkeit eine Bedingung der Gährung; bei Abschluss dieses Gases erfolgt keine Hefenbildung und keine Weingährung“. — Die speciellen Erörterungen muss ich einer Nachlese überlassen.

Bekanntlich enthält der Saft der Weintrauben sowohl Traubenzucker als auch Fruchtzucker, welche beiden isomerischen Zuckerarten bei der Gährung des Saftes derselben zu Wein in Alkohol und Kohlensäure zerfallen. Fleury (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VIII, 323) hat nun durch genaue Versuche gezeigt, dass dabei der Traubenzucker viel eher als der Fruchtzucker verschwindet. Die süssen Weine enthalten daher nur Fruchtzucker und schmecken daher fast eben so süss, wie der zu ihrer Bereitung angewandte Traubensaft.

Die neueren Arbeiten über die Fabrikation von Alkohol und Bier von Dubrunfaut, Payen, Lermer, Gschwändler Schultze und Bergsträsser sind im „Chemischen Centralblatt, N. F. XIII, 1025—1039“ gesammelt und der Reihe nach in ihren Leistungen besprochen worden. Ein Referat darüber als technischer Gegenstand gehört nicht hierher. (Vergl. auch „Mayer“ in der Literatur unter No. 67.)

Als ein Product der Weingährung hat Oser (Journ. für pract. Chem. CIII, 192) eine sauerstofffreie organische Base entdeckt, derselben aber noch keinen Namen gegeben. Er fand sie in der Flüssigkeit, welche er bei einem Gährungsversuch mit reinem Rohrzucker und reiner ausgewaschener Hefe bekommen hatte, und er schliesst daraus, dass sie sich bei dem Process aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Hefe erzeuge und sich daher auch im Wein, Bier, Branntweinmaische und in allen der Weingährung unterworfen gewesenen Flüssigkeiten vorfinden werde.

Er hat diese Base nach der Formel $C^{26}H^{40}N^{4}$ zusammengesetzt gefunden und gibt von ihr sonst nur noch an, dass das salzsaure Salz derselben unter einer Luftpumpe zu einer weissen, blättrigen, anfangs brennend und hintennach sehr bitter schmeckenden

Masse eintrockne, welche sich an der Luft rasch braun färbe, stellt aber eine genauere Untersuchung derselben und Mittheilung der dabei erhaltenen Resultate in Aussicht.

Das Vorkommen einer flüchtigen Base im Bier ist auch schon von Lermer (Wittstein's Vierteljahrsschrift XVI, 442) nachgewiesen worden, indem er wegen der physiologischen Wirkungen desselben eine Base darin vermuthete und auf folgende Weise dann auch wirklich erkannte:

Bierextract wurde mit Kali-haltigem Alkohol ausgezogen, von dem filtrirten Auszuge der Alkohol grösstentheils wieder abdestillirt, aus dem Rückstande ein Gehalt an Harz durch Wasser ausgefällt, und das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure versetzt; dieselbe erseugte einen grünlich-gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Magnesia zusammen gerieben, dann getrocknet und mit Aether ausgezogen wurde; diese Aetherlösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten einen gelblichen amorphen Rückstand, welcher beim Behandeln mit Wasser noch etwas Harz zurückliess und eine Lösung gab, die bitterlich schmeckte, schwach alkalisch reagirte und beim Verdunsten einen sehr hygroscopischen Rückstand hinterliess. Die Lösung in Wasser gab nach dem Versetzen mit etwas Salzsäure durch *Alkalien* keine Fällung, durch *Kaliumbijodid* einen braunen Niederschlag, und durch *Quecksilberchlorid*, *Goldchlorid*, *Platinchlorid* und *salpetersaures Palladiumoxydul* eine gelbliche Ausscheidung.

Die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit gab ferner beim Verdunsten eine amorphe hygroscopische Masse, und der Niederschlag in derselben durch Quecksilberchlorid nach dem Zersetzen durch Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine bräunliche und bitterschmeckende Kruste von warzenförmigen Krystallen hinterliess, welche das salzsaure Salz der Base zu seyn schien.

Wittstein (Vierteljahresschrift XVII, 440) glaubt, dass diese Base dieselbe sei, wie die von Oser, und da beide ihr noch keinen Namen gegeben haben, so schlägt er vor, sie

Trigin zu nennen. Weitere Versuche werden darüber entscheiden und uns genauere Kenntniss davon verschaffen. (Vergl. weiter unten den Artikel „Vinum".)

1. *Aethyl-Alhohol.* In der „Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 402" ventilirt ein Ungenannter die Frage, ob man

Alcohol absolutus oder *Alcohol absolutum* schreiben müsse und er entscheidet sich für die erstere Schreibart, weil das Wort „Alcohol" aus dem Arabischen stamme, worin man nur ein männliches und ein weibliches, aber kein sächliches Geschlecht kenne, und weil es, wenn es im Arabischen auch „Spiessglanz" bedeute, darum doch kein Neutrum werde.

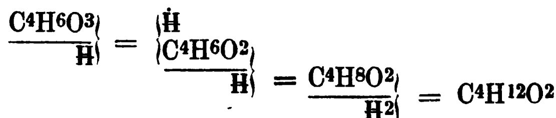
Die Uebertragung des Worts „Alcohol" auf den Aethyl-Alkohol hat ihre Entstehung in der Gebrauchsweise des Schwefelspiess-

glanzes, bekanntlich als feines präparirtes Pulver, in Folge dessen man das Wort zur allgemeinen Bezeichnung aller verfeinerter und gereinigter Substanzen herbeizog. Daher Stibium sulphuratum laevigatum s. alcoholisatum, Alcohol Vini (Wesen oder Geist des Weins) etc.

Berthelot (Annal der Chem. und Pharmac. CXLVII, 124) hat gezeigt, dass, wenn man eine Lösung von Baryt in Alkohol kocht, sich ein weisser Körper ausscheidet, der

Barium-Alkohol = $C^4H^{10}BaO^2$ ist und also dem sogenannten Natrium-Alkohol (Jahresb. für 1852 S. 144) entspricht. Offenbar ist dabei aus dem Alkohol = $C^4H^{12}O^2$ ein Atom Wasser aus- und dafür 1 Atom Baryt eingetreten, jene Formel also $C^4H^{10}O + BaO$ zu schreiben, da man sich doch wohl nicht vorstellen kann, dass der Baryt sich dabei reducirt habe, um als Barium in die Verbindung einzutreten gegen 1 Aequivalent Wasserstoff, was mit dem Sauerstoff des Baryts zusammengetreten und sich als Wasser ausgeschieden habe. Der neue Körper ist also ein sogenannter Basen-Aether, ganz analog den Säure-Aethern entstanden und beschaffen (Jahresb. für 1858 S. 173). Lässt man jenen Barium-Alcohol in der Flüssigkeit nach dem Erkalten liegen, so verschwindet er bald wieder, indem sich die ursprüngliche einfache Lösung von Baryt in Alkohol regenerirt.

Bekanntlich verwandelt sich der Aethyl-Alkohol = $C^4H^{12}O^2$ unter den Verhältnissen, welche man Essigsäure-Gährung nennt, mit Sauerstoff zunächst in Aldehyd = $C^4H^8O^2$ und 2 Atome Wasser und der Aldehyd darauf weiter in Essigsäurehydrat gleich $\dot{H} + C^4H^6O^3$. Linnemann (Annal. der Chemie und Pharmaie CXLVIII, 249) hat nun gezeigt, dass man die Essigsäure auch in umgekehrter Art nach



$$\frac{C^4H^6O^3}{H} = \frac{\left\{\begin{matrix}\dot{H} \\ C^4H^6O^2\end{matrix}\right.}{H} = \frac{C^4H^8O^2}{H^2} = C^4H^{12}O^2$$

wieder in Aethyl-Alkohol zurückverwandeln kann, wenn man nascirenden Wasserstoff auf wasserfreie Essigsäure wirken lässt. Das Speciellere muss in der citirten Abhandlung nachgelesen werden.

Prüfung des Aethyl Alkohols auf beigemengten Methyl-Alkohol. Gleichwie in England ist nach Gunning (N. Tjidschrift voor de Pharmacie in Nederland 1868 p. 58) die in den Jahresberichten für 1865 S. 178 und für 1865 S. 326 nach Reynolds, Tuck, Miller und Young besprochene Prüfung des Aethyl-Alkohols auf Methyl-Alkohol = $C^2H^8O^2$ eben so wichtig auch für Holland, indem man auch hier den Aethyl-Alkohol mit $^1/_8$ Volum Holzgeist versetzt, um ihn für wissenschaftliche und technische Zwecke Accise-frei, also billiger, verwenden zu können, aber zum Genuss unfähig zu machen. Da nun ein so versetzter Alkohol zu Arzneikörpern unzulässig ist und die Ermittelung des Holzgeistes im

Weingeist überhaupt ein allgemeines wichtiges Interesse involvirt, so hat Gunning eine Reihe von Versuchen zur Lösung dieses jedenfalls schwierigen Problems angestellt.

Zunächst macht Gunning auf die fremden Körper aufmerksam, welche der Weingeist enthalten kann und welche der ihm zugesetzte Holzgeist führt und mit hineinbringt, um den Einfluss dieser fremden, in Rücksicht auf Qualität und Quantität wechselnden Beimischungen auf Reactionsmittel gehörig zu würdigen und deren Verhalten nicht irrthümlich auf reinen Aethyl-Alkohol und reinen Methyl-Alkohol zu beziehen. Welche fremden Körper der Aethyl-Alkohol enthalten kann, ist hinreichend bekannt, und der Holzgeist, wie er zum Zusetzen zum Aethyl-Alkohol hergestellt wird (nämlich durch Abdestilliren vom Holzessig und wiederholtes Rectificiren über gebranntem Kalk, bis er sich klar mit Wasser mischt und 0,840 bis 0,844 specif. Gewicht bei + 15^{c} besitzt) enthält nach Gunning Aceton und essigsaures Methyloxyd, oft so viel, dass der eigentliche Methyl-Alkohol davon nur einen geringeren Theil beträgt. Möglicherweise kommt auch ameisensaures Methyloxyd darin vor. Gunning hat dann die von den erwähnten englischen Chemikern zur Ermittelung angegebenen Methoden einer genauen Prüfung unterworfen, um deren Anwendbarkeit, Bedeutung etc. zu erfahren.

Die Methoden von Tuck und von Reynolds beruhen auf der Erzeugung gewisser Quecksilberverbindungen, welche sowohl von Aethyl-Alkohol als auch von Methyl-Alkohol unter gleichen Phänomenen auftreten, wenn diese beiden Alkohole völlig rein sind und, wenn sie sich daher bei den Versuchen mit dem ersteren ausscheiden, dagegen nicht bei denen mit dem letzteren, so hat dieses seinen Grund allein in fremden Körpern, welche der Methyl-Alkohol aber nicht der Aethyl-Alkohol enthält und welche jene Quecksilberverbindungen aufzulösen vermögen und daher ungefällt zurückhalten, und es ist klar, dass man wenigstens nicht sie aus dem Alkohol vor der Prüfung entfernen darf, dass sie aber dann ein anwendbares Resultat begründen, wofern einerseits der Zusatz des Methyl-Alkohols nicht zu gering ist, um hinreichend von den lösend wirkenden Körpern zur Concurrenz zu bringen, und man anderseits auch nicht zu viel von den Quecksilberverbindungen bei den Prüfungen erzeugt, wiewohl grössere Mengen von ätherischen Oelen, Säure-Aethern und Amyl-Alkohol dabei auch mehr oder weniger störend auf das Resultat einwirken können.

Gleichwie Tuck und Reynolds bezeichnet auch Gunning das Aceton als den Körper, welcher nicht im Aethyl-Alkohol, aber im unreinen Methyl-Alkohol vorkommt, und welcher, wenn nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise das Lösungsvermögen für die Quecksilberverbindungen ausübt, und um nun auch möglichst kleine Zusätze von Methyl-Alkohol zum Aethyl-Alkohol zu entdecken, räth er für die Prüfung die folgenden 3 Reactionslösungen herzustellen: die *eine* durch Auflösen von 23,08 Grammen Quecksilberjodid und 16,66 Grammen Jodkalium in möglichst wenig Wasser

und Verdünnen der Lösung mit 92procentigen Alkohol bis zu genau 100 Cub.-Centimenter, die *andere* durch Sättigen von 92procentigen Alkohol mit Ammoniakgas, und die *dritte* durch Auflösen von Kalihydrat in Alkohol, beide von gleicher Stärke. Der für diese 3 Lösungen angewandte Alkohol muss chemisch rein seyn und dass er dieses war, ist dadurch zu erkennen, dass, wenn man die erstere Lösung mit einigen Tropfen von der zweiten und darauf mit einigen Tropfen mehr von der dritten Lösung versetzt, ein schöner kermesbrauner Niederschlag entsteht, welcher keine Beimengung ausweist.

Will man nun mit den 3 Reactions-Lösungen einen verdächtigen Alkohol prüfen, so versetzt man 10 Cub.-Centim. des letztern mit 1 bis 2 Tropfen der Quecksilberjodidlösung, darauf mit 1 bis 2 Tropfen der Ammoniaklösung und nun 6 bis 10 Tropfen der Kalilösung: bleibt die Mischung klar, so ist acetonhaltiger Methyl-Alkohol vorhanden, über dessen Quantität und respectiven Gehalt an Aceton man sich dann einen ungefähren Begriff machen kann, wenn man dieselbe Menge des verdächtigen Alkohols mit 2- oder 3mal grösseren Mengen von den 3 Reactionsflüssigkeiten (in denselben relativen Verhältnissen zu einander) versetzt; je mehr Quecksilberverbindung man so ohne Ausfälluug erzeugen kann, desto grösser die Beimischung von Methyl-Alkohol oder von dem dadurch hineingebrachten Aceton, dessen Menge darin, was wohl zu beachten ist, ja auch sehr variiren kann. Wie weit die Prüfung reicht, kann man schon daraus abnehmen, dass wenn der Aethyl-Alkohol nur 1 Procent und selbst darunter Methyl-Alkohol beigemischt enthält und man 10 C.C. davon mit den angeführten kleinsten Mengen der 3 Probeflüssigkeiten nach einander versetzt, die Mischung zwar nicht mehr ganz klar ausfällt, aber nur opalisirend oder schwach gelblich getrübt wird, je nach dem Gehalt an Aceton.

Um zu erfahren, in wie weit die im Aethyl-Alkohol möglicherweise vorkommenden fremden Körper auf diese Reactionen abändernd wirken können, versetzte Gunning 5 C.C. reinen Aethyl-Alkohol absichtlich mit kleinen Mengen derselben und stellte dann dieselbe Prüfung damit an:

Vom *Amylalkohol* zeigten 3 Tropfen noch keinen merklichen Unterschied; es entstand gleichwie beim reinen Alkohol ein kermesbrauner Niederschlag, der aber bei einem Zusatz von 10 Tropfen Amyl-Alkohol deutlich gelb war.

Mit 3 Tropfen *Essigäther* trat ebenfalls keine Verschiedenheit auf, wurde aber der Aethyl-Alkohol mit seinem halben Volum Essigäther vermischt, so verhielt sich diese Mischung wie Aethyl-Alkohol mit wenig Holzgeist.

Durch *Apfeläther* und, wiewohl nicht ganz so stark, durch *Ananasäther* (buttersaures Aethyloxyd) zeigte sich ein ähnlicher Einfluss, wie durch Holzgeist.

Mit *Eau de Cologne* wird ein Niederschlag erhalten, dessen Menge dem aus reinem Aethyl-Alkohol gleichkommt, der aber eine mehr gelbe Farbe besitzt. Versetzt man ferner 5 C.C. Eau de

Cologne mit 2 Tropfen Holzgeist, so erzeugt sich kein Niederschlag, sondern höchstens nur eine opalisirende Trübung.

Durch grössere Mengen von *ätherischen Oelen* dagegen, wie gewöhnlich in Parfüms, wird die Reaction viel mehr verändert. Versetzt man z. B. reinen Alkohol mit 4 bis 6 Procent *Lavendel-* oder *Rosmarinöl*, so erfolgt, gleichwie durch einen gewissen Zusatz von Holzgeist, kein Niederschlag. Dasselbe bewirkt auch *Terpenthinöl*, aber nicht so kräftig.

Durch *Schwefeläther* wird eine ähnliche Abänderung in der Reaction bewirkt, wie durch wenig Holzgeist.

Mit rohem *Aldehyd*, *Spiritus nitrico-aethereus* und *Aether muriaticus* verhält sich der Alkohol, wie nach einer Vermischung mit Holzgeist.

Das *Chloroform* verändert dagegen die Reaction des reinen Aethyl-Alkohols nicht.

Durch *Benzin* zeigte die Reaction sich wenig und nur durch eine schwach gelbliche Färbung des Niederschlags von der mit reinem Alkohol verschieden.

Das *Amylen* endlich brachte eine Veränderung hervor, wie sie wenig Holzgeist bewirkt.

Säure-Aether, unreiner Aldehyd, Amylen, Schwefeläther, Aether muriaticus und Spiritus nitrico-aethereus sind also Körper, welche bei der Prüfung einen ähnlichen Einfluss ausüben, wie Holzgeist, und welche also aus dem verdächtigen Alkohol entfernt werden müssen, ehe eine ausbleibende Fällung dem Holzgeist zugeschrieben werden darf. Diese Entfernung gelingt meist schon durch eine wiederholte Rectification über Pottasche und Behandeln nach dem Verdünnen mit Thierkohle etc., aber Aldehyd erfordert die bekannte Behandlung mit Ammoniak. Der nachtheilige Einfluss ätherischer Oele auf die Reaction kann nach Gunning beseitigt werden, wenn man den sie enthaltenden und der Beimischung von Holzgeist verdächtigen Weingeist mit Magnesia alba zu einem dicken Brei anrührt, diesen mit der doppelten Menge einer gesättigten Lösung von Kochsalz durchschüttelt, die Masse filtrirt, das Filtrat destillirt, dabei die zuerst übergehenden Tropfen vorabnimmt und das nachfolgende Destillat der Prüfung auf Holzgeist unterwirft.

Man sieht demnach leicht ein, dass die Prüfung des Alkohols auf Holzgeist auch nach dem verbesserten Verfahren von Tuck gar viele anderweitige Vorproben und Schwierigkeiten involvirt und dennoch solche Unsicherheiten im Gefolge haben kann, dass Gunning nach Durchführung derselben immer noch weitere Belege für eine Entscheidung darüber fordert, so namentlich den Geruch nach Aceton etc., äussere Umstände, und vor allem die Oxydationsprobe, wie sie Miller und Young auf die verschiedenen Producte vom Aethyl-Alkohol und vom Methyl-Alkohol richten, nämlich durch Destillation mit zweifach-chromsauren Kali und Schwefelsäure und Aufsuchen von Ameisensäure im Destillat, wie sie der Methyl-Alkohol dabei reichlich hervorbringt, während

der Aethyl-Alkohol dadurch Aldehyd und Essigsäure erzeugt, wie solches in den citirten Jahresberichten ausführlich angegeben worden ist. Gunning hält es dabei jedoch für nothwendig, nicht bloss die Bildung von Ameisensäure durch Reductionsversuche auf Silber- und Quecksilbersalze nachzuweisen, sondern auch deren Quantität möglichst zu bestimmen, da auch der Aethyl-Alkohol unter solchen Umständen, wenn auch nur wenig, Ameisensäure hervorbringe. Zu dieser quantitativen Bestimmung hat Gunning das übermangansaure Kali sehr geeignet befunden, weil es durch ameisensaures, aber nicht durch essigsaures Natron reducirt wird, und er empfiehlt daher, die Oxydationsprüfung mit einer Mischung auszuführen, wie man sie durch Lösen von 97,5 Grammen zweifach chromsaurem Kali in 775,35 Grammen Wasser und Zusetzen von 146,25 Grammen Schwefelsäure erhält.

Von dieser Oxydationsflüssigkeit vermischt man nun 35 C.C. mit 4 C.C. von dem verdächtigen Alkohol in einem kleinen Retörtchen, destillirt nach 24stündigen Stehen $^4/_5$ von der Mischung ab, setzt diesem Destillat etwas Magnesia zu, verdunstet bis zur Trockne (um Aldehyd etc. zu entfernen), fügt nach dem Anrühren mit Wasser eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali im Ueberschuss hinzu, und prüft nach 2tägigem Stehen in bekannter Weise, wie viel dann von dem übermangansauren Kali reducirt worden ist, um aus der reducirten Quantität die Menge der erzeugten Ameisensäure zu berechnen.

Bei den zahlreichen Oxydationsproben in dieser Art hat Gunning gefunden, dass durch dieselben ein wichtiger Beweis für die Gegenwart von Methyl-Alkohol und selbst dessen Quantität zu erzielen ist, indem von dem Sauerstoff dabei um so mehr verbraucht (d. h. übermangansaures Kali reducirt) wird, je grösser der Gehalt an Methyl-Alkohol, und indem man dadurch auch bei Gegenwart von ätherischen Oelen denselben noch nachweisen kann, wenn man deren Einfluss durch Controlproben abzuschätzen sucht, wie folgende Resultate einiger Versuche darlegen:

Zur Oxydation der aus 4 C.C. reinem Aethyl-Alkohol erzeugten Ameisensäure waren 1,2 bis 1,6 Milligrammen Sauerstoff (aus dem übermangansauren Kali) erforderlich, dagegen nach einen Zusatz von 1 Procent Holzgeist schon 2,6, nach einen Zusatz von 3 Procent bereits 5,2 bis 5,6 und nach einen Zusatz von 5 Proc. sogar 8,3 Milligrammen Sauerstoff. — Von dem in Holland zum Versetzen des Aethyl-Alkohols verwandten Holzgeist erzeugen 4 CC. so viele Ameisensäure, dass sie zur Oxydation 12 bis 17 Milligr. Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali verbraucht.

Von der Eau de Cologne erzeugten 4 C.C. so viele Ameisensäure, dass sie zur Oxydation 2,4 bis 4,4, und nach einem Zusatz von 2 Proc. Holzgeist ein Quantum Ameisensäure, dass sie 6,2 bis 6,9 Milligrammen Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali bedurfte.

Eine andere, direct den Methyl-Alkohol betreffende und wahrscheinlich sehr brauchbare Prüfung ist von Polak (Tijdschrift

voor wetenschappelijke Pharmacie III, 357) angegeben worden. Sie gründet sich auf die Erzeugung von Jodoform oder vielmehr auf die Umstände, unter denen dasselbe viel rascher und deutlich aus Methyl-Alkohol (vielleicht auch aus Aceton), als wie aus Aethyl-Alkohol entsteht und die Prüfung geschieht auf die Weise, dass man den Weingeist mit dem doppelten Volum Ammoniakliquor vermischt und unter Umschütteln einige Tropfen einer Auflösung von 10 Gran Jod und 20 Gran Jodkalium in einer halben Unze Wasser dazu fügt: Ist kein Methyl-Alkohol vorhanden, so scheidet sich alsbald ein fein zertheilter schwarzer Körper (Jodstickstoff?) ab, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelblaugrüne Farbe an, während sie bei Gegenwart von Methyl-Alkohol ganz klar bleibt und eine bräunlichgelbe Farbe bekommt, die bald wieder verschwindet und in Safrangelb übergeht, wobei in der Regel auch die goldgelben Krystalle von Jodoform ausgeschieden worden.

Bei *Spiritus muriatico-aethereus* und *Spiritus nitrico-aethereus* kann, wenn sie mit einem Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist dargestellt worden wären, diese Prüfung direct angewandt werden, weil sie noch viel von den Alkoholen unverändert enthalten. (Vergl. weiter unten „Spir. nitrico aethereus".)

Eben so kann dieselbe Prüfung auch beim *Aether aceticns* direct mit gleichem Erfolg angewandt werden.

Bei einer mit Methyl-Alkohol enthaltendem Weingeist bereiteten *Tinctura Jodi* braucht man nur Ammoniakliquor zuzusetzen, bis die Färbung durch das Jod verschwunden ist, was beim gelinden Erwärmen viel rascher erfolgt; ist nun Methyl-Alkohol vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit safrangelb und sie setzt allmälig Krystalle von Jodoform ab.

Von *Tincturen* wird eine zur Prüfung hinreichende Portion abdestillirt, um dieselbe dann eben so, wie vorhin für den Weingeist angegeben, mit Ammoniakliquor und der Lösung von Jod und Jodkalium zu versetzen, wenn man erfahren will, ob sie mit einem Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist bereitet worden seyen.

Bei *spirituösen Flüssigkeiten*, welche farblos sind und nur ätherische Oele, Campher etc. enthalten, kann die Prüfung mit Ammoniak und der Lösung von Jod und Jodkalium auf Methyl-Alkohol direct angestellt werden, weil die Oele etc. die Reaction nicht hindern.

Wie Schwefeläther und spirituöse Extracte nach Polak zu prüfen sind, um zu erfahren, ob sie mit Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist dargestellt worden waren, werde ich für den ersteren gleich nachher und für die letzteren weiter unten bei den Extracten vorlegen.

Inzwischen ist die im Vorhergehenden erörterte Polak'sche Probe von Haaxmann, Cramer, Robertson und Loos (Berichten van de Nederlandsche Maatschappy ter bevorderung der Pharmacie. July 1868 p. 119) speciell beim

Spiritus nitrico-aethereus experimentell nachgeprüft und dabei eben so unsicher als unzulässig befunden worden, weil dabei alles auf den Gehalt an Methyl-Alkohol und auf den Zusatz von Ammoniak und von der Jodlösung ankommt, was nicht genau formulirt werden kann.

Spiritus muriatico-aethereus s. *Spiritus Aetheris chlorati.* Zu der im Jahresberichte für 1865 S. 176 mitgetheilten neuen Bereitungsweise dieses Mittels bekennt sich jetzt E. Schaer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac 1868 S. 93) als Verfasser mit dem Bemerken, dass er sie damals nur vorgeschlagen und der Erprobung anheim gegeben habe, dass er sie aber jetzt nach oft wiederholter Verfolgung als practisch und sicher empfehlen dürfe. Er hat dieselbe daher auch nochmals sehr ausführlich beschrieben, worüber jedoch mein früheres Referat schon genügende Auskunft ertheilt. Für die Vorschrift hat er dieses Mal nur die doppelte Menge von den Materialien aufgenommen, also 1,5 Theile doppelt chromsaures Kali, 8 Theile Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht und 32 Theile Alkohol von 0,837 bis 0,840.

Die ursprüngliche Vorschrift verlangt bekanntlich eine Mischung von Chlornatrium und Braunstein mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol bis zur Trockne zu destilliren, und unternimmt man eine Berechnung der mit diesen Materialien nach ihren Mengen-Verhältnissen vorgehenden Reactionen und deren Producte, so findet man leicht, dass aus den 3 ersteren Salzsäure und aus dieser wiederum grossentheils freies Chlor hervorgehen, dass der Alkohol grossentheils unverändert bleibt und dass dieser unveränderte Theil die Producte auflöst und beim Destilliren als Lösung mit überführt, welche aus der gleichzeitigen directen und indirecten Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf einen entsprechenden Theil von Alkohol hervorbringen, und welche bekanntlich in geringeren Mengen von Aethylchlorür und Essigsäure-Aldehyd und einer grösseren Menge von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff bestehen.

Saures chromsaures Kali bringt mit Salzsäure bekanntlich Kaliumchromchlorür und freies Chlor hervor, und das Verhältniss der letzteren zum ersteren nach Schaer ist so beschaffen, dass von der letzteren dabei nicht völlig $^1/_8$ unverändert bleibt, während die etwas mehr als $^7/_8$ betragenden Theile der Salzsäure in Chlor übergehen. Wäre dieses Verhältniss zwischen Chlor und Salzsäure einerseits und das des Alkohols anderseits nun eben so beschaffen, wie bei der ursprünglichen Vorschrift, so wäre Schaer's neue Vorschrift in keiner Weise zu beanstanden, sondern gewiss ungleich zweckmässiger und practischer, wie die altherkömmliche und ganz unrationelle.

Schaer sucht die gleiche Beschaffenheit aus dem Geruch und dem specif. Gewicht zu deduciren. Sein Präparat hat 0,838 bis 0,842, und dieses stimmt sehr gut mit dem der Hannöverschen Pharmacopoe = 0,835 bis 0,845, der Pharmacopoea austriaca = 0,835 bis 0,840 etc., dagegen nicht mit dem der Pharmacopoea

borussica = 0,810 bis 0,813, welche Differenz aber, wie Schaer richtig hinzufügt, offenbar darin begründet ist, dass darin ein ungleich stärkerer Alkohol anzuwenden verlangt wird. Inzwischen glaube ich nicht, dass damit allein genügt ist, und meiner Ansicht nach muss noch nachgewiesen werden, ob das Präparat auch dieselben Körper und diese wiederum in demselben relativen Verhältnisse in Alkohol gelöst enthält, was gewiss, wie schon angeführt, am einfachsten dadurch erledigt wird, dass man ermittelt, wie viel Salzsäure und Chlor nach der alten Vorschrift summarisch und relativ auf den Alkohol zur Wirkung kommen, und dass man zu denselben Quantitäten von Salzsäure und Chlor die Mischung von Kalibichromat und Salzsäure regulirt; denn sind sie gleich, so müssen auch die Producte dieselben seyn und das Präparat, wenn der Alkohol richtig äquilibrirt war, auch allen Anforderungen entsprechen.

Die Prüfung dieses Präparats auf Bereitung mit einem Methyl-Alkohol enthaltenden Aethyl-Alkohol ist im Vorhergehenden bereits angeführt worden.

Aether sulphuricus. Im Jahresberichte für 1866 S. 324 habe ich nach Young eine Prüfung des *Schwefeläthers* angegeben, durch welche man erfahren kann, ob derselbe mit einem Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist bereitet worden ist. Ein anderes Verfahren hat jetzt Polak (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. III, 359) dazu angegeben:

Man schichtet den Schwefeläther vorsichtig auf reine concentrirte Schwefelsäure in einer etwas weiten Proberöhre, so dass dabei keine Erhitzung stattfindet; ist der Schwefeläther mit einem Holzgeist-haltigen Alkohol bereitet, so entwickelt sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten langsam eine dunkel braungelbe Schicht, von der bei einem mit reinem Weingeist bereiteten Aether fast keine Spur beobachtet wird (wahrscheinlich sind es gewisse aus dem Holzgeist mit hineingekommene brenzliche Stoffe, Aceton etc., welche die braune Färbung mit der Schwefelsäure hervorbringen). — Vergl. auch den Artikel „Prüfung des Aethyl-Alkohols auf Methyl-Alkohol“ im Vorhergehenden.

Aether anaestheticus = $C^4H^2Gl^5$. In seiner nachher beim Chloroform angeführten Arbeit S. 10 gibt Rump an, dass dieses Präparat selbst im Dunklen gegen Zersetzung mit Erzeugung von Salzsäure und später von Chlor auf die Dauer nicht zu schützen sey, dass aber auch ein Zusatz von dem wider die Oxydation des Chloroforms so vortrefflich schützend wirkenden Alkohol hier nichts nütze, sondern die Zersetzung vielmehr befördere. Die Veränderung dieses Präparats und die des Chloroforms scheinen übrigens auch eine verschiedene chemische Bedeutung zu haben.

Vinum. Um *Wein* auf eine künstliche Färbung zu prüfen, empfiehlt Facen (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 213) densel-

ben mit seiner gleichen Gewichtsmenge fein gepulvertem Braunstein 1/4 Stunde lang durchzuschütteln und dann zu filtriren; ist das Filtrat hell und klar, so ist der Wein nicht künstlich gefärbt, in welchem Falle er sonst mehr oder weniger dunkel gefärbt bleibt.

Diese einfache Prüfungsweise erklärt ein Apotheker V. in P. (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 253 und 261) für ganz vortrefflich, indem er fand, dass ein echter Rothwein dadurch völlig entfärbt wurde, dagegen nicht ein Wein, der durch Heidelbeeren oder Kirschen gefärbt worden war.

In den *weissen österreichischen Landweinen* war Prof. Brücke durch Reactionen mit Metawolframsäure etc. dem Gehalt einer flüchtigen organischen Base auf die Spur gekommen, und hat dann, in Folge einer Aufforderung von Demselben, Dr. Ludwig (Journ. für pract. Chemie CIII, 46) eine genauere Untersuchung darüber ausgeführt, bei welcher Derselbe in jenen Weinen einen Gehalt an *Trimethylamin* $=C^6H^{18}N$ unzweifelhaft nachgewiesen hat.

Der Gehalt an diesem Trimethylamin war jedoch nur sehr gering, aber Ludwig ist der Ansicht, dass diese Base einen constanten Bestandtheil der Weine sey und sich dieselbe bei der Gährung erzeuge. Ludwig will die Versuche fortsetzen in der Meinung, dass dieses Trimethylamin noch nicht die Base seyn könne, welche Brücke durch die Metawolframsäure angezeigt gefunden habe.

2. *Methyl-Alkohol.* Durch eine Reihe von Versuchen hat Müller (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 301—307) zu erforschen gesucht, in welchen Fällen der billigere Methyl-Alkohol (Holzgeist) den so vielseitig und massenhaft gebräuchlichen kostspieligeren Aethyl-Alkohol (Weingeist) ersetzen könne, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen,

1) *dass er wegen seines Preises anstatt des Aethyl-Alkohols vortheilhaft angewandt werden kann* a) zu Lösungen von Harzen und allen Arbeiten, bei denen solche Lösungen verwendet werden; b) zu Arbeiten, bei denen er nur als Lösungsmittel oder zur Abscheidung gewisser Verbindungen (Tannin, Eisenvitriol etc.) dient; c) zu Arbeiten, bei denen der Alkohol selbstwirkend auftritt, wie beim Aether (?), Chloroform, Knallquecksilber; d) als Brennstoff auf Spirituslampen; e) zur Aufbewahrung anatomischer Präparate, und f) bei chemischen Untersuchungen, namentlich wo Essigsäure mit im Spiele ist.

2) *dass die Substitution desselben für Aethyl-Alkohol dagegen für unpractisch zu erklären ist* a) bei Heilmitteln, für die der Gebrauch von Aethyl-Alkohol vorgeschrieben ist, und b) bei der Bereitung von Parfümerien, welche davon einen unreinen Geruch bekommen.

Die Unterscheidung zwischen Aethyl-Alkohol und Methyl-Alkohol, so wie die Prüfung des ersteren auf eine Verfälschung mit dem letzteren habe ich im Jahresberichte für 1866 S. 326 und im Vorhergehenden abgehandelt.

Methylenum bichloratum können wir eine schon 1840 von Regnault aus dem Methyl-Alkohol dargestellte und beschriebene sehr flüchtige Flüssigkeit nennen, welche Dr. Richardson (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 234) als ein allgemeines Anästheticum in gewissen Beziehungen noch zweckmässiger, wie Chloroform, befunden zu haben angibt.

Sie ist nach der empirischen Formel $C^2H^4Cl^2$ zusammengesetzt und führt in den neueren Lehrbüchern der organischen Chemie, je nachdem man sich ihre Zusammensetzung rationell vorstellt, verschiedene Namen, z. B. *Methylenchlorid* $= C^2H^4 + 2Cl$, *einfach gechlortes Methylchlorür* $= C^2H^4Cl + Cl$, *Formylchlorür-Chlorwasserstoff* $= C^2H^2Cl + HCl$, *Methylglycochlorür* etc. Da aber über die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht noch nicht positiv sicher entschieden werden kann, so halte ich es für die pharmaceutische und medicinische Praxis am zweckmässigsten, dieselbe am wenigsten missverständlich und bündig *Methylenbichlorid* zu nennen, entsprechend dem an die Spitze gestellten lateinischen Namen.

Auf den ersten Blick scheint ferner dieselbe dem Methyl-Alkohol wohl ganz analog zu entsprechen, wie das Aethylenchlorid (Liquor hollandicus) $= C^4H^8Cl^2$ dem Aethyl-Alkohol. Inzwischen existiren von diesem Aethyl-Alkohol-Derivate $= C^4H^8Cl^2$ bekanntlich 2 iso- oder metamerische Modificationen (Jahresb. für 1851 S. 134 und 1852 S. 164), je nachdem man es direct aus Aethylen $= C^4H^8$ mit Chlor darstellt und dann *Acetylchlorür-Chlorwasserstoff* nennt, oder aus Aethylchlorür durch Chlor bereitet und dann mit *Vinylchlorür-Chlorwasserstoff* bezeichnet, und könnte daher auch das Methylenbichlorid 2 solche isomerische Zustände haben, je nachdem man es aus Methylen $= C^2H^4$ mit Chlor oder aus Methylchlorür $= C^2H^6Cl$ durch Chlor darstellt. Für den medicinischen Gebrauch ist das Methylenbichlorid immer aus dem Methylchlorür dargestellt worden, und würde es, wenn auch hier 2 Modificationen existiren, jedenfalls dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff entsprechen.

Das hier also zunächst nöthige Methylchlorür $= C^2H^6Cl$ ist gasförmig und kann auf mehrfache Weise erzielt werden, theils aus Sumpfgas (Methylwasserstoff) $= C^2H^8$ durch Chlor (Jahresb. für 1858 S. 182) und theils aus Methyl-Alkohol durch destillirende Behandlung mit Chlornatrium und Schwefelsäure, in analoger Art also, wie Aethylchlorür (Jahresb. für 1852 S. 153), und dürfte es für unsere Bedürfnisse auch am zweckmässigsten auf die letztere Weise zu bereiten seyn:

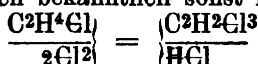
Man vermischt 2 Theile Kochsalz mit einer Mischung von 1 Theil reinem Holzgeist und 3 Theilen concentrirtr Schwefelsäure, und erwärmt die Masse bis zur Entwickelung des gasförmigen Methylchlorürs, was man dann durch nicht zu kaltes Wasser, darauf durch concentrirte Schwefelsäure und dann wieder durch Wasser strömen lässt, um es von mitfolgender Salzsäure und unverändertem Methyl-Alkohol zu reinigen, und um es dann zur Verwandlung

in Methylenbichlorid dem Einfluss von Chlorgas auszusetzen. Diese Verwandlung erfolgt einfach nach



$$\frac{C^2H^6Cl}{Cl^2} = \frac{C^2H^4Cl^2}{HCl}$$

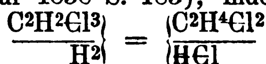
unter Austritt von Salzsäure (aber schwieriger, wie die analoge des Aethylchlorür durch Chlor), und sie bedarf durchaus der Mitwirkung des Sonnenlichts, so wie auch das entstehende Methylenbichlorid wegen seiner Flüchtigkeit noch besondere Vorsichtsregeln erfordert, wenn es sich so weit wie möglich condensiren und nicht gasförmig mit weggeführt werden soll. Zweckmässig operirt man daher eben so, wie ich im Jahresberichte für 1852 S. 153 zur Darstellung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff aus Aethylchlorür und Chlor ganz speciell angegeben habe, dass man also Methylchlorürgas und Chlorgas möglichst zu gleichen Volumen in einem grossen und während der Operation von der Sonne bestrahlten Ballon bis nahe auf die Oberfläche des Wassers zusammenströmen lässt, was man vorher auf den Boden desselben eingegossen hat, während man den Ballon etwas höher, als das Wasser darin steht, möglichst abgekühlt erhält. Die bei der Wechselwirkung entstehende Salzsäure wird dann von dem Wasser aufgenommen, während das entstandene Methylenbichlorid sich condensirt, in dem Wasser untersinkt und sich dadurch des weiteren Einflusses von Chlor entzieht, wodurch es sich bekanntlich sonst nach



$$\frac{C^2H^4Cl}{2Cl^2} = \frac{C^2H^2Cl^3}{HCl}$$

weiter in Salzsäure und in Chloroform verwandeln würde, aus welchem Grunde auch während der Operation das Chlorgas nicht vorwalten darf, was man an der gelben Farbe in dem leeren Raum des Ballons erkennt, sondern man lässt vielmehr das Methylchlorürgas im geringen Ueberschuss in denselben eintreten. Zweckmässig ist es hier auch, oben den Kolben mit einem Ableitungsrohr zu versehen und dieses mit 2 auf einander folgenden und mit Eis abgekühlten Woulff'schen Flaschen in Verbindung zu setzen, um etwa doch weggehendes Methylenbichlorid darin zu condensiren. Ist die Operation beendet, so wird der Inhalt des Kolbens und der Woulff'schen Flaschen zusammengebracht, das Wasser abgenommen, das condensirte Methylenbichlorid einige Male mit eiskaltem Wasser gewaschen und endlich vorsichtig über kaustischem Kalk rectificirt.

Das Methylenbichlorid kann auch aus Chloroform dargestellt werden, wenn man dasselbe dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff aussetzt (Jahresb. für 1858 S. 183), indem es sich damit nach



$$\frac{C^2H^2Cl^3}{H^2} = \frac{C^2H^4Cl^2}{HCl}$$

ganz einfach unter Ausscheidung von Salzsäure verwandelt. Darin scheint eine leichtere Bereitungsweise zu bestehen, welche, wenn das Mittel eine Zukunft haben sollte, practisch geprüft zu werden verdient, da obiges Verfahren sehr umständlich und dadurch kost-

spielig ist, während man hier nur Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf das überall leicht herstellbare und zugängliche Chloroform einwirken zu lassen haben würde. Es dürfte dabei nur etwas schwierig seyn, den Punkt zu treffen, wo die Verwandlung völlig stattgefunden hätte. Es würde sonst einen Gehalt an Chloroform behalten, der aber auch nach dem obigen Verfahren hineinkommen könnte, wiewohl die Anwendung des Methylenbichlorids als Anästheticum dadurch keinen erheblichen Nachtheil haben könnte.

Das reine Methylenbichlorid ist eine farblose völlig neutrale, angenehm ätherisch und dem Chloroform und sogenannten Elaylchlorür ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei +30°,5 siedet und 1,344 specif. Gewicht bei 18° besitzt. Beim Destilliren mit einer Lösung von Kali in Alkohol wird nur wenig (mit Bildung von Chlorkalium) zersetzt. Es ist entzündlich und mit Flamme verbrennbar. Man hat es gut verschlossen und im Dunklen aufzubewahren, weil es im Lichte sich ähnlich und mit Bildung von Salzsäure verändert. Vor der Anwendung muss es gleichwie Chloroform sorgfältig geprüft werden, namentlich auf durch Zersetzung darin erzeugte Salzsäure, auf das specif. Gewicht und auf fremde Beimischungen auch durch eine fractionirte Destillation, denn was dabei erst bei +32° übergeht, kann Aether, Chloroform etc. seyn.

Die von Prof. Nussbaum (Buchn. N. Repert. XVII, 107) mit dem Methylenbichlorid als Anästheticum angestellten Versuche haben noch keine so günstige Resultate herausgestellt, wie sie Richardson etc. davon beobachtet haben wollen, und glaubt er nach seinen bis jetzt gemachten Erfahrungen sich dahin aussprechen zu können, dass das Chloroform wahrscheinlich nicht durch das neue Mittel verdrängt werde, zumal es zur Zeit noch 20 Mal theurer sey wie Chloroform.

Dr. H. Trommsdorff (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 148) hat gefunden, dass alles aus deutschen und englischen Fabriken bezogenes Methylenbichlorid nur ein Gemenge von wenigstens 3 Theilen Chloroform und 1 Theil niederen Chlorverbindungen betrifft.

Chloroformum. Die über das *Chloroform* im vorigen Jahresberichte S. 327—331 mitgetheilten Verhandlungen liessen wegen der Bedeutung desselben als Heilmittel eine vielseitige Thätigkeit vorhersehen, um durch Mittheilung von Beobachtungen und von Resultaten eigends dazu angestellter Versuche die geheimnissvoll erscheinenden Verhältnisse des Chloroforms aufzuklären, und daher liegt mir für diesen Bericht eine lange Reihe von Abhandlungen zu Referaten vor, wodurch das Ziel in practischer Beziehung wohl ziemlich erreicht, dagegen in theoretischer Hinsicht noch unsicher und unvollendet erscheint, nämlich von Schacht (Archiv der Pharmac. CLXXXII, 213; das. CLXXXIII, 192 und CLXXXVI, 50); von Hager (Centralhalle IX, 75; 81; 155 und 239); von Biltz (Archiv der Pharmac. CLXXX, 203); von Maisch (Americ. Journ.

of Pharmacy 1868 p. 289); von Rump (Ueber die Prüfung des Chloroforms etc. Von C. Rump. Hannover 1868 bei Schmorl & Seefeld); Trommsdorff (N. Jahrbuch der Pharmacie XXX, 148); Personne (Bullet. de l'acad. de Méd. XXX, 747); Wollert (Upsala Läkareförenings Förhandl. III, 285) und Almén (das. p. 291).

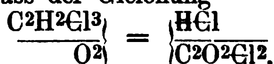
Bekanntlich handelte es sich hier um eine gründliche Erforschung der Ursache von der merkwürdigerweise gerade in der jüngsten Zeit erst häufiger beobachteten und mit Erzeugung von Salzsäure etc. zusammenhängenden Veränderung des Chloroforms und speciell in Betreff derselben um eine sichere Lösung der Fragen: Findet die Veränderung auf Kosten der eignen Bestandtheile des Chloroforms $= C^2H^2Cl^3$ statt? Erfolgt sie nur durch chemische Einwirkung eines anderen darin schon als Beimengung vorhandenen oder erst noch von aussen dazu kommenden Körpers? Ist Licht dazu als einleitend oder nur als mitwirkend durchaus erforderlich, oder geschieht sie auch schon, wiewohl langsamer, beim Abschluss vom Sonnen- und Tageslicht? Worin besteht die Veränderung und welche Producte treten dabei ausser der constant beobachteten Salzsäure auf?

Nachdem man von der ersten, wohl ganz unstatthaften Ansicht, dass es zweierlei (isomerische oder metamerische) Chloroformarten gebe, zurückgekommen war, suchte man anfänglich die Ursache in einer fremden veränderlichen Beimischung, darauf in einem Einfluss des Sonnenlichts auf das Chloroform selbst und forderte daher gesetzlich eine Aufbewahrung desselben in geschwärzten Gläsern, und zuletzt in einer oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Chloroform, die durch Sonnenlicht und Wasser nur befördert, aber durch einen geringen Gehalt an Alkohol ganz verhindert werden könne.

Diese letzte Ansicht glaubten, wie ich im vorigen Jahresberichte referirte, sowohl Hager (ungeahnt und daher nicht ausgesprochen) als auch Maisch auf Grund ihrer Beobachtungen und eigends dazu angestellten Versuche als die richtige aufstellen zu können, aber

Schacht sucht sie nun nach seinen Erfahrungen und Versuchen wieder, wenigstens theilweise, als unrichtig nachzuweisen. Derselbe hatte von einem Chloroform, welches 1,496 spec. Gewicht bei + 18°,5 besass, sich gegen concentrirte Schwefelsäure indifferent verhielt, frei von Alkohol war, einen constanten Siedepunkt von + 62° hatte und damit geschütteltem Wasser keine Spur von freier Salzsäure mittheilte, und welches er daher (namentlich wegen des unveränderlichen Siedepunkts beim Destilliren und wegen der völligen Abwesenheit von freier Salzsäure) als völlig rein betrachtete, 3 Portionen: a) 65 Grammen in einem damit bis auf eine kleine Blase *ganz* angefüllten *weissen* Stöpselglase, b) 50 Grammen in einem damit nur *halb* gefüllten weissen Stöpselglase und c) 50 Grammen in einem damit nur halb gefüllten *schwarzen* Stöpselglase neben einander am 4. Mai dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, und als er dieselben am 9. Mai, also nach 5 Tagen untersuchte, fand er die Portion c im schwarzen Glase noch unverändert, während die

beiden andern Portionen (b wahrscheinlich noch weiter wie a) ihre Veränderung bereits begonnen hatten, indem sie schon deutlich nach Chlorkohlenoxyd rochen und freie Salzsäure sowohl exhalirten, als auch damit geschütteltem Wasser mittheilten, wogegen freies Chior noch nicht darin zu entdecken war, nachher aber darin auftrat als das Chloroform noch längere Zeit dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wurde. Das noch nicht bis zum Erscheinen von Chlor zersetzte Chloroform destillirte bis zum letzten Tropfen bei +62° und zeigte nach dieser Destillation noch denselben Geruch nach Chlorkohlenoxyd und daneben die freie Salzsäure. Bei einem späteren Versuch setzte Schacht ein reines Chloroform von 1,496(?) spec. Gewicht bei +15° und +62° Siedepunkt in einem nur zu 1/3 gefällten *schwarzen* Stöpselglase vom 4. Mai bis 10. October ununterbrochen dem Lichte und der Sonnenhitze aus, und es zeigte sich nach dieser mehr als 5monatlichen Zeit noch ganz unverändert. Zerstreutes Tageslicht hatte auf das Chloroform denselben Einfluss wie directes Sonnenlicht, jedoch ungleich langsamer, aber Gegenwart von Wasser zeigte sich dabei (entgegen Maisch) ganz indifferent. Endlich so schloss Schacht eine Portion des reinen Chloroforms in eine Glasröhre hermetisch so ein, dass in dem leeren Raume derselben keine Luft oder Sauerstoff zurückgeblieben war, setzte die Röhre dem Sonnenlichte aus, und nach 5 Tagen zeigte sich das Chloroform darin noch völlig unverändert. Aus diesen Resultaten zieht nun Schacht den Schluss, dass die nächste Veränderung des Chloroforms in der Verwandlung desselben mit Sauerstoff zu freier Salzsäure und zu Chlorkohlenoxyd bestehe, gemäss der Gleichung

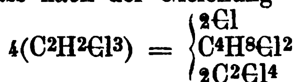


$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl^3\\ \hline O^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}HCl\\ \hline C^2O^2Cl^2\end{matrix}\right.,$$

und dürfte diese Erklärung demnach auch als richtig angesehen werden können, wiewohl für dieselbe ausser dem Geruch noch andere factische Beweise für das Auftreten von Chlorkohlenoxyd dabei gefordert werden können, indem Schacht an einer anderen Stelle nur angibt, dass er es *nachgewiesen* habe, aber nicht wie und wodurch. Ist sie richtig, so folgt aus ihr offenbar als nothwendig eine Concurrenz von Sauerstoff, dessen Einwirkung wiederum durch Licht bedingt ist, und daher auch eine Erklärung, warum eine von mir schon mehrere Jahre hindurch unter einer Schicht von Wasser aufbewahrte Portion eines reinen Chloroforms sich bisher unverändert hat erhalten können; denn wenn sie auch dem Tageslichte ausgesetzt war, so war ihr doch der nöthige Sauerstoff durch das Wasser abgeschnitten. Da ferner Schacht's Versuche ausweisen, dass die Einwirkung des Sauerstoffs auf Chloroform im Dunklen nicht stattfindet, so erscheint die gesetzlich anbefohlene Aufbewahrungsweise des Chloroforms in geschwärzten Gläsern (Jahresb. für 1867 S. 328) doch wohl gerechtfertigt, aber dann kann ich es nur für ungleich zweckmässiger halten, das Chloroform in weisse Stöpselgläser zu füllen und diese in gut schliessende Blechdosen einzustellen, weil diese das Licht vollständiger abschliessen,

als geschwärzte Gläser, und weil man dann einfacherer und sicherer erfahren kann, wie viel Chloroform sich noch darin befindet und wie es beschaffen ist. Ausserdem entsteht dabei noch die Frage, ob es sich nicht auch besonders empfehlen würde, das Chloroform unter einer Schicht von reinem Wasser zu verwahren, wodurch auch bei einem steten Verbrauch, in Folge dessen allmälig immer mehr Luft damit in Berührung gelangt, der die Veränderung bedingende Sauerstoff immer davon möglichst abgeschlossen gehalten werden könnte, namentlich wo das Chloroform nur selten angewendet wird, indem es mir noch gar nicht erwiesen zu seyn scheint, dass die Verwandlung durch Sauerstoff nicht auch im Dunklen, allerdings nur höchst langsam und beschränkt, stattfinden könnte, und sollte der Sauerstoff durch die Wasserschicht auch nicht absolut abgehalten werden können, so dürfte einerseits die Veränderung darunter selbst nach Jahr und Tag kaum eine Bedeutung erlangen, und anderseits würden die Producte derselben von dem Wasser (das Chlorkohlenoxyd als Salzsäure und Kohlensäure) aufgenommen werden, das Chloroform darunter somit stets anwendbar bleiben. Für das Dispensiren könnte man sich ja leicht eine geeignete Pipette verschaffen, um mit derselben das Chloroform durch das Wasser hindurch herauszuheben.

Die spätere durch Sonnenlicht bewirkte und mit Freiwerden von Chlor verbundene Verwandlung des Chloroforms glaubt Schacht als von jener Veränderung ganz unabhängig und auf alleinige Kosten der eignen Bestandtheile erfolgend annehmen zu können, nämlich in der Art, dass nach der Gleichung



$$4(C^2H^2Cl^3) = \begin{cases} 2Cl \\ C^4H^8Cl^2 \\ 2C^2Cl^4 \end{cases}$$

aus 4 Atomen Chloroform unter Entwickelung von 2 Aequivalenten Chlor 1 Atom Aethylenchlorid (Acetylchlorür - Chlorwasserstoff $= C^4H^6Cl + HCl$ — Jahresb. für 1851 S. 133; für 1854 S. 164; für 1857 S. 167 und für 1858 S. 177 — und 2 Atome Kohlensuperchlorid hervorgingen. Dass aber das Chloroform, nachdem diese Veränderung darin begonnen habe, weder freie Salzsäure noch freies Chlor enthalte, wie Martius (Jahresb. für 1867 S. 328) angibt, glaubt Schacht in Abrede stellen zu müssen. Inzwischen scheint Schacht die Bildung von sowohl Aethylenchlorid als auch von Kohlensuperchlorid, deren Vorkommen in einem bei der Anwendung sich sehr nachtheilig erwiesenen Chloroform von Martin und Bartscher (Jahresb. für 1867 S. 323) ohne factische Beweise angegeben wird, nur anschaulich erklären zu wollen, sie selbst aber zu bezweifeln, indem er hinzufügt, dass es ihm bis jetzt nicht gelungen sey, in einem richtigen Chloroform nach der Veränderung durch Sonnenlicht weder Alkohol noch Aethylenchlorid aufzufinden, und in der That ist auch nicht einzusehen, wie diese beiden Körper und daneben das Kohlensuperchlorid durch einen Process entstehen könnten, der sich ausschliesslich auf die Bestandtheile des Chloroform beschränkt, und warum derselbe erst beginnen sollte, nachdem die

davon unabhängige Verwandlung desselben in Salzsäure und in Chlorkohlenoxyd schon gewisse Fortschritte gemacht hat. Aber worin hat dann das von Schacht bei der längeren Einwirkung von Sonnenlicht auf Chloroform beobachtete Auftreten von freiem Chlor seinen Grund? Eine Möglichkeit wäre es wohl, dass das zuerst entstehende Chlorkohlenoxyd $= C^2O^2Gl^2$ unter dem Einfluss des Sonnenlichts noch weiter Sauerstoff bindet und damit C^2O^3 oder C^2O^4 hervorbringt unter Abgabe des Chlors, aber ohne Versuche bleibt diese Annahme nur eine Zeitfrage. Dass übrigens darum doch Alkohol, Aethylenchlorid und selbst Chlorkohlenstoff in dem Chloroform vorkommen können, ist damit keinesweges ausgeschlossen, aber werden sie darin angetroffen, so erscheinen sie wohl nur durch eine unrichtige Bereitung und Reinigung hineingekommen oder darin zurückgeblieben zu seyn, wie z. B. Wöhler & Geuther (Jahresb. für 1854 S. 165) ein käufliches Chloroform untersuchten, welches viel Aethylenchlorid (Chlorelayl) enthielt, während sie dasselbe in einem regelrecht selbst bereiteten Chloroform nicht entdecken konnten. Inzwischen erklärt Schacht die von denselben angegebene Prüfung des Chloroforms darauf mit Kalilauge, welche auch die Pharmacopoea Germaniae dazu aufgenommen hat, für nicht sicher, und ist sie später auch von Geuther (Jahresb. für 1862 S. 187) selbst schon als eine unzuverlässige bezeichnet worden. Zur Auffindung des Aethylenchlorids im Chloroform räth Schacht daher eine fractionirte Rectification und specielle Prüfung der davon erst bei +80° bis +85° übergehenden Portion. Eben so hält Schacht auch die Prüfung des Chloroforms mit concentrirter Schwefelsäure für überflüssig, weil sich diese Säure schon mit reinem Chloroform, wiewohl sehr langsam etwas färbe, und ist nach ihm ein reines und tadelfreies Chloroform schon als festgestellt zu betrachten, wenn es beim Destilliren von Anfang bis zu Ende einen constanten Siedepunkt von +62° zeigt, und wenn damit geschütteltes Wasser durch Silbersalz keinen davon aufgenommenen Gehalt an Salzsäure ausweist (vergl. weiter unten Biltz und Rump).

Die im Jahresberichte für 1866 S. 328 mitgetheilten Angaben von Städeler, zufolge welcher sich ein regelrecht aus Weingeist bereitetes reines Chloroform im Sonnenlicht nicht zersetze, und dass aus einem theilweise veränderten Chloroform durch Behandeln mit Kalilauge und Rectificiren ein normales und haltbares Chloroform nicht wieder erhalten werden könne, fand Schacht ebenfalls nicht stichhaltig. Zur Nachprüfung der ersten Angabe bekam Schacht ein von Marggraff aus reinem Weingeist dargestelltes rohes Chloroform; dasselbe wurde sorgfältig gereinigt, so dass es 1,494 spec. Gewicht bei +19°,5 zeigte, constant bei +62° siedete und völlig frei von Salzsäure war, nun wie oben in b. der Sonne ausgesetzt, und das Resultat war, dass gerade dieses aus reinem Alkohol regelrecht dargestellte Chloroform schon in kürzerer Zeit, wie das zu allen anderen Versuchen benutzte käufliche Chloroform, die Verwandlung in Salzsäure und Chlorkohlen-

oxyd begann. Für die Nachprüfung der zweiten Angabe behandelte Schacht ein im Lichte stark zersetztes Chloroform 24 Stunden lang mit trocknem Kalihydrat und nach dem Rectificiren hielt sich dasselbe in einem schwarzen Glase dauernd gut, aber in einem weissen Glase im Lichte zeigte es ganz begreiflich bald den Beginn der oft erwähnten Veränderung.

Mit diesen Ergebnissen wendet sich Schacht nun noch zu einer Kritik der in den Jahresberichten für 1866 S. 327 und 329, und für 1867 S. 329 mitgetheilten Angaben von Hager, und will es mir scheinen, dass sich die Differenzen zwischen dieser und denen von Schacht sehr wohl ausgleichen lassen, wenn man die von Hager in dem Berichte für 1866 referirten ganz ausser Spiel lässt, weil sie offenbar im Wesentlichen auf die Annahme von Beimischungen (Aethylenchlorid, Chloralid etc.) gegründet waren, welche anderseitig als darin vorkommend angegeben und von ihm selbst darin vermuthet, aber weder darin aufgesucht und constatirt noch richtig beurtheilt wurden, und welche einem richtig hergestellten Chloroform ganz fremd sind, indem Hager in seiner zweiten Arbeit den Sachverhalt doch dadurch denselben Ausdruck gewährt, dass er die Veränderung des Chloroforms durch Oxydation mit Sauerstoff zu Salzsäure und Chlorkohlenoxyd erklärt, dabei aber das letztere ebenfalls nur durch den Geruch auffasst und nicht factisch nachweist. Sollen hier Missverständnisse vermieden werden, so hat man sich offenbar zu allererst die Bedeutung der so häufig und vielseitig beobachteten Veränderung des Chloroforms völlig klar zu machen, also die gewöhnlich nur einseitig ausgesprochene Frage zu ventiliren: wird Chloroform durch Licht verändert oder nicht? Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen kann die Antwort wohl keine andere werden, als: *Licht wirkt allein nicht auf Chloroform; Sauerstoff ist es, welcher dasselbe zu Salzsäure und Chlorkohlenoxyd oxydirt; diese Oxydation wird in derselben Weise, wie bei unzähligen anderen chemischen Processen mit Materien, durch Licht je nach der Intensität desselben mehr oder weniger befördort.* Darin stimmt Schacht mit Hager überein, aber zu ermitteln sind dabei noch übrig geblieben die folgenden Fragen: Findet die Oxydation in Berührung mit Luft bei gewöhnlichen niederen Temperaturen unter völligem Ausschluss des Lichts auch nach Jahr und Tag gar nicht statt? Kann die Oxydation des Chloroforms für die Praxis genügend verhindert oder verzögert werden (a) durch Verwahren unter einer Schicht von reinem Wasser oder b) durch einen geringen und die Anwendung als Anästheticum nicht beeinträchtigenden Zusatz von absolutem Alkohol?

Nach den früheren Versuchen von Hager (jedoch ungeahnt und nicht klar ausgesprochen) und Maisch (Jahresb. für 1867 S. 331) schien ein solcher Zusatz von Alkohol wirklich gute Dienste zu leisten, aber Schacht hat keine specielle Erfahrungen darüber gemacht und mitgetheilt, und ohne weitere Thatsachen und ohne eine darauf gegründete gesetzliche Vorschrift darf er nicht in grösserer Menge darin enthalten seyn, als ihn Pharmacopoeen durch

das geforderte specifische Gewicht etc. eo ipso einräumen. Hat nämlich das reine Chloroform 1,502 spec. Gewicht bei + 15°, so weist auch jedes bei derselben Temperatur darunter fallende spec. Gewicht (wie z. B. 1,492 bis 1,496 in der Ph. bor.) einen entsprechenden Gehalt an Alkohol aus. (S. weiter unten Biltz's, Maisch's und Rump's Angaben.)

Die Angabe von Hager, dass ein in Zersetzung begriffenes Chloroform nach dem Schütteln mit Magnesia usta beim Rectificiren immer noch erstickend nach Salzsäure riechend übergegangen sey, erklärt Schacht dadurch, dass nicht Salzsäure mehr mit überging, sondern nur das von der Magnesia nicht gebundene und sehr erstickend riechende Chlorkohlenoxyd, und die frühere Annahme von Hager, dass höhere Chlorsubstitutionsproducte die hauptsächliche Ursache der Veränderung des Chloroforms seyen und ein höheres spec. Gewicht desselben die Gegenwart derselben darin andeute, findet Schacht mit seinen Resultaten unvereinbar und in letzterer Beziehung auch unrichtig, weil sie, namentlich das Aethylenchlorid, das spec. Gew. vielmehr erniedrigen müssten.

Hager hat sich in seinen 3 ersteren Artikeln wegen der Differenz zwischen seinen und Schacht's Angaben zu vertheidigen gesucht, dagegen in dem letzten die Arbeit von Rump einer Besprechung unterzogen, und hätte ich gewünscht, dass er sich dabei etwas weniger verletzend ausgedrückt hätte. Was die erwähnte Vertheidigung gegen Schacht anbetrifft, so geht sie darauf hinaus, sein früheres Endresultat, dass ein gutes Chloroform sich im Lichte nicht verändere, mit geschichtlichen Demonstrationen und einigen neuen Belegen als richtig aufrecht zu erhalten, und die sichere Erkennung der Ursache der freiwilligen Zersetzung einiger Chloroforme des Handels ohne Lichteinfluss weiteren Forschungen zu überlassen. Nach Ansicht des Ref. liegen darin einige Missverständnisse und jetzt nicht mehr zulässige Auffassungen. Fragen wir zunächst, was haben wir nach Hager's Worten einerseits unter einem *guten Chloroform* und anderseits unter *Chloroformen* des Handels, wovon er wiederum specifische *leichte* und specifisch *schwere* unterscheidet, zu verstehen, so ist Chloroform = $C^2H^2Cl^3$ und umgekehrt ist C^2H^2Cl = Chloroform; ungleich active oder passive (isomerische oder metamerische) Modificationen sind davon nicht bekannt, und gebraucht man pluraliter das Wort „Chloroforme", so können damit in so weit, als in Folge von Betrug oder Verwechselung keine ganz heterogene Flüssigkeiten vorliegen, wohl nur irgend wo hergestellte *Proben* davon verstanden werden, welche den Complex $C^2H^2Cl^3$ betreffen und denselben entweder ganz rein oder mit verschiedenen Beimischungen in grösserer oder geringerer Menge vorstellen. Hager's *gutes* Chloroform, welches 1,49 bis 1,493 specif. Gewicht bei +16 bis 18° und +62° Siedepunkt hat, kann daher wahres Chloroform seyn, welches bloss eine geringe Menge von Alkohol enthält, und offenbar nennt er es gut, weil es den Forderungen der Pharmacopoeen entspricht; Derselbe

hat richtig beobachtet und angegeben, dass es sich im Lichte nicht verändert, aber diese Haltbarkeit ist, wie Maisch, Biltz und Rump (weiter unten) gefunden haben, ja die Folge des Gehalts an Alkohol, und gerade darin, dass er denselben nicht beachtet oder als unwesentlich betrachtet, liegt meiner Ansicht nach die Ursache seiner Fehde gegen Schacht erklärt vor. Hager's specifisch *schwerere* Chloroforme betreffen ferner wahres Chloroform mit noch weniger oder gar keinem Alkohol, womit die Oxydirbarkeit desselben durch Sauerstoff im Lichte eintritt und sich bis zum absoluten Chloroform steigert, und mussten sie sich daher bei Hager's Versuchen verändern; Hager's specifisch *leichtere* Chloroforme dagegen sind wahres Chloroform mit noch mehr Alkohol und eben daher im Lichte noch haltbarer. Diese Erklärung soll jedoch keinesweges das mögliche Vorkommen von Chloroform-Proben im Handel ausschliessen, welche in Folge einer Verwechselung oder Substitution gar kein Chloroform sind, oder welche in Folge einer Verfälschung oder unrichtigen Bereitung und Reinigung ganz heterogene Körper (Chloral, Chlorkohlensäure-Aether, Paramylen und Metamylen — Jahresb. für 1853 S. 122 —, Aethylenchlorür, Schwefeläther etc. etc.) beigemischt enthalten, die ihnen sowohl ein dem wahren Chloroform gleiches und selbst noch höheres, als auch ein niedrigeres specif. Gewicht ertheilen. Unter diesen fremden Körpern könnten sich dann auch solche befinden, welche mit Sauerstoff oder auf eigne Kosten leichter eine mit Erzeugung von freier Salzsäure verbundene Veränderung erfahren, und unter einem mit solchen Körpern gemischtes wahres Chloroform dürften die Chloroforme zu verstehen seyn, welche Hager als freiwillig und ohne Lichteinfluss sich zersetzende anführt.

Hiernach ist auch die Bedeutung der von Hager zu seiner Vertheidigung vorgelegten Mittheilung einer ihm indirect von Simon (welcher fortwährend grosse Mengen von Chloroform darstellt) bekannt gewordene Erfahrung, zufolge welcher Chloroforme bis zu 1,495 spec. Gewicht sich selbst im Lichte nicht verändern, aber Chloroform von höherem spec. Gewicht zur Zersetzung neigten, eben so richtig als erklärlich, gleich wie auch das von Hager bei neuen Versuchen erhaltene Resultat, nach welchem das spec. Gewicht des Chloroforms bis zu +1,49 bei +17°,5 steigen könne, ohne dass sich dasselbe im Lichte verändere (eben weil auch dasselbe noch ein wenig Alkohol enthält), schwerere Chloroforme aber nicht zulässig seyen.

Biltz hat seine durch mehrjährige Beobachtungen und neue gründliche Versuche mit dem Chloroform erzielten Resultate mitgetheilt, welche sich unmittelbar an die von Schacht anschliessen, dieselben bestätigen, berichtigen und vervollständigen. Schon vor 4 Jahren hatte er die Beobachtung gemacht, dass sich ein und dasselbe vorschriftsmässig bereitete Chloroform im Tageslichte mit Bildung von Salzsäure etc. veränderte, aber nicht an einem dunklen Orte, und zog auch er damals daraus den Schluss, dass das

Chloroform auf eigne Kosten durch Licht eine Veränderung erfahre, wurde aber in diesem Schluss auch wieder wankend, als er nachher bei einer anderen, den Forderungen der Preuss. Pharmacopoe völlig entsprechenden Chloroformportion die Erfahrung machte, dass sich dieselbe im Lichte nicht veränderte, so dass er vermuthete, jenes erstere Chloroform könne doch noch eine fremde, der Zersetzung im Lichte fähige Substanz enthalten haben, welche sich durch die in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Prüfungen nicht zu erkennen gebe. Bis zu einer gründlichen Aufklärung der Ursache davon schien es ihm aber doch erforderlich, das Chloroform vor Licht geschützt aufzubewahren, und in diesem Sinne hat er sich in einem von ihm verlangten Gutachten ausgesprochen, dem er einen Antheil an der im Jahresberichte für 1867 S. 328 erwähnten ministeriellen Verordnung zuschreibt. Dadurch und in Folge der Angriffe auf jene Verordnung von Hager veranlasst setzte er die Beobachtungen und Versuche dann eifrig fort, deren Resultate er jetzt mittheilt.

Zur Bereitung erklärt Biltz die Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae für gut, und sorgte er bei ihrer Anwendung für selbst gereinigten Alkohol und für Vermeidung eines, möglicherweise andere heterogene Chlorverbindungen im Gefolge habenden Ueberschusses an Chlorkalk. Die Reinigung des rohen Chloroforms erweiterte er jedoch durch Behandlung mit reiner concentrirter Schwefelsäure. Der Gehalt an Alkohol wurde daraus zuerst durch wiederholtes Schütteln mit Wasser weggenommen, was nach Biltz weder durch eine fractionirte Rectification noch auf andere Weise völlig zu erreichen ist (sollten zuletzt geringe Rückhalte nicht auch durch die concentrirte Schwefelsäure ausgezogen werden?). Darauf folgte die Behandlung mit Schwefelsäure, welche Biltz sehr empfiehlt, zur Wegnahme der letzten Spuren von Fuselöl, und welche so oft mit neuer Schwefelsäure wiederholt wurde, als sich noch irgend eine Wirkung und Färbung zeigte, nun Waschen mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von wenig kohlensaurem Natron, und schliesslich die sorgfältige Entwässerung mit Chlorcalcium und Rectification.

Selbst wenn Biltz rohen Spritt angewandt oder dem reinen Alkohol absichtlich Fuselöl und Aldehyd zugesetzt hatte, konnte er in dem so dargestellten und gereinigten Chloroform durchaus keine fremden Körper auffinden, aus deren Gegenwart die fragliche Veränderung des Chloroforms hergeleitet werden könnte, und musste dieselbe daher das Chloroform selbst betreffen, worüber ihm die inzwischen erschienene Arbeit von Schacht keinen Zweifel mehr übrig liess. — Das völlig chemisch reine Chloroform besitzt nach Biltz nun die folgenden, eine richtige Prüfung desselben begründenden Attribute:

Bei einem Barometerstande von 750 Mm. hat es einen constanten *Siedepunkt* von 62°,05, der sich nach einigen noch zu bestätigenden Versuchen für allemal 22 Mm. Druck-Differenz um 1° verändert. Das *specifische Gewicht* desselben ist

bei +10°,2 = 1,5085 bei +17°,75 = 1,4971
bei +15° = 1,5020 bei +20 = 1,4936.

Es zeigt sich gegen *Lackmustinctur* vollkommen neutral, ertheilt damit geschütteltem Wasser keine durch salpetersaures Silberoxyd erkennbare Salzsäure und lässt eine Lösung von *Jodkalium* unverändert. *Natrium* zeigt nur eine Spur von Gasentwickelung, bei der sich das Chloroform jedoch nicht gelb färbt, selbst nicht, wenn es sich schon zersetzt hatte; enthält dasselbe aber Alkohol, so überzieht sich das Natrium mit einer bräunlichgelben Substanz (Aldehydharz), welche auch das Chloroform gelb färbt (Jahresb. für 1856 S. 145 und für 1863 S. 165). Eine Lösung von *Kali* in Alkohol bewirkt mit Chloroform kalt weder Erwärmung noch eine Gasentwickelung, setzt man aber der Mischung festes Kalihydrat in Stücken zu, so tritt in Folge der Lösungswärme eine Gasentwickelung auf, gleichwie das Chloroform beim Erhitzen mit einer Lösung von Kali in Alkohol zersetzt wird (Jahresb. für 1862 S. 187). Reine concentrirte *Schwefelsäure* verhält sich gegen Chloroform völlig indifferent, und selbst nach wochelangem Stehen unter häufigem Durchschütteln zeigt weder die Säure noch das Chloroform irgend eine Färbung. Während Schacht diese Probe als überflüssig erklärt, hält sie Biltz wohl mit Recht für erforderlich, weil alles, was dabei eine Färbung bewirke, dem Chloroform nicht angehöre. Durch *Kalibichromat* verändert sich Chloroform nicht, aber zur Nachweisung von Alkohol in demselben (Jahresb. für 1861 S. 194) auf die Weise, wie die Pharmacopoea Germaniae und Ph. Hannoverana vorschreiben (nach denen man nämlich das Chloroform mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und dem Bichromat schütteln und dann den Alkohol durch eine grüne Färbung der Mischung unter dem Chloroform erkennen soll), kann das Salz nicht angewandt werden, da eine kleine Menge desselben auch schon mit der Schwefelsäure nach einigem Stehen seine Farbe verändert, was jedoch durch Wasser verhindert wird, und räth Biltz daher für diesen Zweck 8 Volumtheile einer Lösung von 1 Theil Kalibichromat in 2000 Theilen Wasser mit 1 Volumtheil concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und die 9 Volumtheile mit $^1/_2$ Volumtheil Chloroform unter mehrmaligem kräftigen Durchschütteln bis zum folgenden Tage stehen zu lassen. Die ursprünglich gelbe Farbe der über dem Chloroform stehenden Mischung muss dann noch ganz unverändert seyn, während eine grüne oder grünliche Farbe mehr oder weniger Alkohol verrathen würde. Im *Lichte* wird das Chloroform zersetzt und stellt sich die dadurch hervorgerufene Veränderung je nach der ungleich günstigen Beleuchtung nach einigen Stunden oder Tagen ein, sie schreitet dann weiter fort in dem Grade, wie das Licht wirkt und so lange Sauerstoff sich mit dem Chloroform in Berührung befindet, weil dieser Sauerstoff es ist, der materiell chemisch wirkt und das Licht es ist, was dessen Wirkung wenigstens befördert, vielleicht auch bedingt und einleitet; denn dass sie auch in absoluter Dunkelheit erfolge, wie Hager beobachtet zu haben angibt, ist Biltz noch

nicht bekannt geworden und daher noch problematisch. Aus der unter dem Einfluss von Licht nun erfolgenden Oxydation des Chloroforms durch Sauerstoff sollen nach Hager und Schacht Salzsäure und Chlorkohlenoxyd hervorgehen, aber durch Biltz's Angaben wird dieser Process in seiner Einfachheit wieder in Frage gestellt; derselbe hat nämlich factisch nachgewiesen, dass bei der Oxydation sogleich direct freies Chlor auftritt, und dabei erwähnt, dass sich daneben auch der erstickende Geruch nach Chlorkohlenoxyd zeige und immer mehr steigere, und dass dann auch eine Exhalation von Salzsäure erfolge. Hiernach will es den Anschein gewinnen, wie wenn die Salzsäure nicht gleichzeitig mit gebildet werde und erst auszutreten anfange, wenn sie von dem Chloroform nicht mehr absorbirt zurückgehalten werden könnte, sondern dass ihre Erzeugung erst einem secundären Process angehöre. Dass der erstickende Geruch wirklich von Chlorkohlenoxyd herrührt, hat auch Biltz nicht mit Thatsachen belegt, und er selbst scheint die (mit dem Auftreten von freiem Chlor schwer oder nicht vereinbare) Bildung des Chlorkohlenoxyds in Zweifel zu ziehen, indem er bei dem Nennen desselben hinzufügt „oder einer von den mehreren ähnlich riechenden Verbindungen". Biltz wagt daher noch nicht, dem Oxydationsprocess einen theoretischen Ausdruck zu geben, und will darüber nur zu weiterer Prüfung anregen. Zur Nachweisung des freiwerdenden Chlors kann man hier wegen der Salzsäure kein salpetersaures Silberoxyd anwenden, weil es hiermit, wenn auch nur zur Hälfte (Jahresb. für 1845 S. 83), ebenfalls Chlorsilber erzeugt, aber Biltz hat in *völlig neutralem Jodkalium* ein vortreffliches Reagens darauf gefunden, indem dadurch selbst die geringe Menge von Chlor, welche beim ersten Beginn der Veränderung frei wird und weder durch Farbe, Geruch etc. sicher zu erkennen ist, nachgewiesen werden kann, zumal sie ihrer ganzen Quantität nach auf das Jodkalium wirkt. Das Chlor macht nämlich, wie bekannt, daraus Jod frei, was sich in dem Chloroform löst und dieses intensiv färbt, so dass Stärke dabei nicht erforderlich ist, ja selbst ungefärbt bleiben kann, wenn in späteren Stadien der Zersetzung das Chlor in so grosser Menge aufgetreten ist, dass es mit dem Jod anderweitige Verbindungen erzeugen konnte. Für die Prüfung löst man 1 Theil Jodkalium in 20 Theilen Wasser und tropft zu 1 Volum dieser Lösung in einer Proberöhre allmälig 2 Volum Chloroform: gleich anfangs nach dem Durchschütteln färbt sich das chlorhaltige Chloroform zartrosa und die Jodkaliumlösung gelb, später färbt sich schon jeder durchfallende Chloroformtropfen hyacinthroth. Biltz hat sich auch überzeugt, dass reines und mit mit Quecksilber vom überschüssigen Chlor befreites Chlorkohlenoxyd eine solche Wirkung auf Jodkalium nicht ausübt, und dass dabei auch kein Ozon im Spiele ist, indem das mit Jodkalium auf Chlor reagirende Chloroform blankes Silber mit Chlorsilber überzog, während frisch und stark ozonisirtes Terpenthinöl das Jodkalium augenblicklich zersetzte, aber auf Silber keine Flecke erzeugte. Das oft im Chloroform beobachtete freie Chlor hat hier-

durch also eine Bestätigung gefunden, aber lange halten würde es sich darin doch wohl nicht können, weil es sich bekanntlich im Lichte, besonders im Sonnenlichte, mit Chloroform in Salzsäure und in Kohlensuperchlorid verwandelt, in Folge dessen das letztere auch im zersetzten Chloroform angetroffen werden könnte (vergl. weiter unten Rump).

Der vorhin angeführte Gehalt an Alhohol hat für das Chloroform eine höchst wichtige Bedeutung, indem dadurch mehrere über die Verhältnisse des Chloroforms gemachte paradoxe und einander widersprechende Angaben eine natürliche Aufklärung erfahren, wozu wohl schon verschiedene Andeutungen vorlagen, die aber jetzt erst auf die Resultate der Versuche von Biltz sicher und wissenschaftlich gegründet werden kann. Zunächst hat derselbe gezeigt, dass der Alkohol einem im Uebrigen richtigen Chloroform sowohl ein geringeres specifisches Gewicht als auch einen niederen Siedpunkt ertheilt, wie die folgende Uebersicht ausweist, nach welcher das Chloroform (welches, wie oben angegeben, im reinen Zustande 1,502 specif. Gewicht bei + 15° besitzt und bei + 62°,05 siedet) hat

	Sp. Gew. bei +15°,2	Siedepunkt
mit 1/4 Proc. Alkohol	1,4974	61°,30 bis 61°,9
„ 1/2 „ „	1,4936	61°,07 „ 61°,8
„ 1 „ „	1,4851	60°,27 „ 61°,6
„ 2 „ „	1,4702	59°,00 „ 61°,2.

Weiter brauchte für unseren Zweck die Versuchsreihe nicht ausgedehnt zu werden. Dass das specif. Gewicht mit der Zunahme des Alkohols sinkt, konnte wohl vorausgesehen werden, dass sich aber damit auch der Siedepunkt erniedrige, hätte man dagegen wohl nicht erwartet. Zu diesen Versuchen diente chemisch reines Chloroform und zum Versetzen desselben absoluter Alkohol. Nach Liebig soll der Siedepunkt auch durch Wasser erniedrigt werden.

Ist dieses nun alles richtig beobachtet, so folgt daraus, dass vielleicht nur Schacht & Link (Jahresb. für 1851 S. 79), Kolbe, Limpricht, Maisch und Rump wirklich reines Chloroform in Händen gehabt haben, dagegen weder andere Chemiker, welche das Chloroform wissenschaftlich studirten, noch Herausgeber von Pharmacopoeen, welche vielleicht nur nach den Bestimmungen jener Chemiker das spec. Gewicht und den Siedepunkt aufnahmen, und entsprechen die Angaben derselben darüber offenbar einem mehr oder weniger Alkohol enthaltenden Chloroform. Halten wir uns hier nur an die Forderungen der neueren Pharmacopoeen, so verlangen diese für ein zulässiges Chloroform ein specif. Gewicht von 1,48 bis 1,496, also ohne Ahnung ein Alkohol enthaltendes Präparat, und liegt offenbar eine Contradictio in adjecto darin, wenn sie durch Prüfung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure völlige Abwesenheit von Alkohol im Chloroform verlangen. Im Handel hat Biltz noch kein alkoholfreies Chloroform angetroffen, offenbar weil sich die Fabrikanten an die Forderungen der Pharmacopoeen halten.

Darauf hat Biltz die Angabe von Maisch (Jahresb. für 1867 S. 331), die er aber nicht gekannt zu haben scheint, wenigstens nicht erwähnt, zufolge welcher der Alkohol ein Schutzmittel gegen die Oxydation durch Sauerstoff im Lichte seyn sollte, völlig richtig befunden und dahin durch Versuche präcisirt, dass mit der Zunahme des Alkohols im Chloroform sich auch die Haltbarkeit desselben im Lichte weiter erstrecke. Mit 1/4 Proc. Alkohol z. B. blieb das Chloroform je nach der ungleich günstigen Einwirkung des Lichts einige Wochen oder Monate unverändert, und mit 1/2 Proc. Alkohol zeigte sich nach 4 1/2 Monat noch keine Veränderung, worüber hinaus die dadurch bedingte Unveränderlichkeit von Biltz noch nicht verfolgt wurde.

Bedenkt man nun, dass das specif. Gewicht von 1,48 bis 1,496 einen sehr ungleichen Gehalt an Alkohol im Chloroform ausweist, und dass dasselbe zufällig einmal auch völlig frei von Alkohol erhalten worden war, so liegen die zahlreichen Differenzen, welche wir in der Literatur über das spec. Gewicht, den Siedepunkt und die Haltbarkeit begegnen, und welche bei einer Vergleichung als geheimnissvoll oder als unrichtig beobachtet erscheinen, völlig und in der Weise erklärt war, dass sie alle wohl richtig seyn konnten, der nicht beachtete ungleiche Gehalt an Alkohol aber die Ursache davon war, und der Grund, warum die Zersetzung des Chloroforms in früherer Zeit nicht so häufig wie in der letzteren beobachtet worden ist, kann daher auch wohl nur darin zu suchen seyn, dass man dasselbe früher nicht so frei von Alkohol darstellte, wie in der letzteren Zeit.

Die schützende Wirkung des Alkohols glaubt Biltz in einer starken Veränderung der lichtbrechenden Kraft, welche derselbe in dem Chloroform bewirkt, suchen zu müssen, zumal er gefunden hat, dass auch Aethyläther und selbst Wasser (was der von mir oben empfohlenen Aufbewahrungsweise günstig ist) eine ähnliche Wirkung ausüben, in Folge dessen er auch alle anderen Körper als fähig dazu betrachtet, die jene Kraft besitzen.

Maisch hat in seiner Arbeit die Bereitung des Chloroforms im Grossen beschrieben und die Resultate einer neuen Reihe von Versuchen über die schützende Kraft des Alkohols wider die Zersetzung des Chloroforms im Lichte und deren Tragweite daran geknüpft.

Für die *Bereitung* des Chloroforms hat er mit einigen zweckmässig erkannten Abänderungen das Verfahren von Hirsch (Jahresb. für 1861 S. 189) practisch befunden und mittelst eines beschriebenen Apparats angewandt, worin auf einmal 800 Pfund Chlorkalk (mit 30 Proc. activem Chlor) etc. bearbeitet, und womit 3 Operationen in 11 Stunden mit Erzielung von etwa 150 Pfund gewaschenen Chloroforms vollendet werden konnten. Bei einem langsamen Anwärmen der Mischung bis zu +48°,89 C. verlief der Process in wünschenswerther Art und mit reicher Ausbeute an Chloroform, aber bei einem raschen und stärkeren Erhitzen so stür-

misch, dass es kaum möglich war, den grösseren Theil des Chloroforms zu retten und einer Zersprengung des Destillationsgefässes vorzubeugen, namentlich wenn sein Apparat mit 800 Pfund Chlorkalk beschickt worden war, weshalb er dazu für gewöhnlich nur 620 bis 650 Pfund davon anwandte. Die Reinigungsweise nach Hirsch durch blosses wiederholtes Waschen mit Wasser und nachheriges Rectificiren über Chlorcalcium bei einer +70° nicht übersteigenden Temperatur bis auf 2 Proc. Rückstand lieferte Maisch ein reines Chloroform, aber die Schwierigkeit bei den grösseren Massen die Temperatur von genau +70° stets inne zu halten, liess ihn die Behandlung mit Schwefelsäure doch als viel practischer erkennen, nachdem er, gleichwie auch ich und Biltz, gefunden hatte, dass die Schwefelsäure das Chloroform weder zersetzt noch demselben eine Neigung zur Zersetzung gleichsam einimpft (Jahresb. für 1851 S. 137), und wenn Dumas gefunden zu haben angibt, dass Schwefelsäure das Chloroform mit Entwickelung von Salzsäure zersetze, so hat dieselbe ihre Entstehung nur der so oft angeführten Oxydation des Chloroforms durch Sauerstoff zu verdanken. Maisch reinigt daher das rohe Chloroform nach dem Abnehmen der mit übergegangenen Flüssigkeit durch Schütteln mit Schwefelsäure, Abscheidung, Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und zweimaliges Rectificiren, das zweite Mal mit einem Zusatz von etwas kaustischem Kalk. Die grossen Massen verwahrt Maisch unter Wasser in einer kupfernen Flasche, die mit einem graduirtem Hahn versehen ist, durch welchen man beliebig 1/2 oder 1 Pfund abfliessen lassen kann, um solche Mengen ohne Wägung abgeben zu können, und das so zum Abgeben bestimmte Chloroform hat 1,49 specif. Gewicht (bei welcher Temperatur?). Dasselbe ist also alkoholhaltig, und um es so zu bekommen, setzt er dem mit Schwefelsäure und kohlensaurem Natron behandelten Chloroform eine entsprechende Menge von Alkohol vor dem Rectificiren zu (offenbar weil die Schwefelsäure allen Alkohol daraus weggenommen hatte). Auch Maisch hat gefunden, dass das nach seiner Methode behandelte Chloroform, abgesehen von dem Gehalt an Alkohol, völlig rein ist, auch wenn ein Fuselöl enthaltender Alkohol dazu angewandt worden war.

Das reine Chloroform hat nach Maisch ein specif. Gewicht von 1,5 (bei welcher Temperatur?). Den Oxydationsprocess desselben hat Maisch nicht chemisch studirt, aber er hat viele für die pharmaceutische Praxis wichtige Versuche darüber angestellt, ob, wie und bis zu welchem Grade dieser Process durch Alkohol verhindert werden kann, und dabei seine früheren Angaben (Jahresb. für 1867 S. 331) bestätigt und erweitert. Die Resultate derselben sind nämlich:

a. Ein Chloroform von 1,475 und darunter spec. Gewicht bleibt in trocknen und feuchten Gläsern sowohl im diffusen Tageslichte als auch im directen Sonnenlichte unverändert.

b. Ein Chloroform von 1,48 bis 1,484 verändert sich ebenfalls nicht im diffusen Tageslichte und für eine begrenzte Zeit auch im

Sonnenlichte, wenn das Chloroform entwässert worden ist, während es ohne Entwässerung im Sonnenlichte der Zersetzung unterliegt.

c. Ein Chloroform von 1,49 spec. Gewicht kann nur bei einem vollständigen Ausschluss des Lichts unverändert aufbewahrt werden, und wenn es in völliger Dunkelheit eine Veränderung erfährt, so hat sie schon vor dem Abschluss des Lichts begonnen.

Der Alkoholgehalt in diesen Chloroformproben kann aus Biltz's Tabelle ersehen werden. Die damit erhaltenen Resultate stimmen mit denen von Schacht und Biltz gut überein, lassen aber doch auch noch den Wunsch übrig, dass da, wo sich das Alkohol-haltige Chloroform im Lichte nicht veränderte, der Versuch viel längere Zeit beobachtet werde, als nur einige Tage oder Wochen, indem daraus für Officinen, wo das Chloroform zuweilen Jahr und Tag unangetastet stehen muss, noch kein genügender Schluss gezogen werden kann.

Ein Chloroform von 1,49 bis 1,496 spec. Gewicht, wie es die neueren Pharmacopoeen fordern, kann demnach unverändert aufbewahrt werden, wenn man es unmittelbar nach der Reinigung, Entwässerung und Rectification vollständig vor dem Einfluss des Lichts schützt, dasselbe also sofort in schwarze Gläser einschliesst (sicher wohl, wenn man dieselben auch noch an einen dunklen und kühlen Ort stellt). Will man dies nicht, so muss es nach Maisch mit Alkohol bis zu 1,475 spec. Gewicht verdünnt werden, worauf es sich in weissen Gläsern und im Lichte unverändert erhält.

Rump ist bei seinen Versuchen zu ganz ähnlichen und practisch sehr verwerthbaren Resultaten gekommen.

Für diese Versuche wandte Rump ein käufliches Chloroform an, welches 3/4 Proc. Alkohol enthielt, den er durch gehöriges Schütteln mit der 3fachen Gewichtsmenge Wassers daraus zu entfernen suchte. Mit demselben Wasser konnten dann noch 3 gleich grosse neue Portionen desselben Chloroforms vom Alkohol befreit werden (wollte man aber in Folge dessen weniger Wasser anwenden, so würde das Chloroform entsprechend mehrere Male nach einander mit neuem Wasser gewaschen werden müssen), und nach einer solchen 3maligen Anwendung enthielt das Wasser 1,2 Proc. Chloroform aufgelöst, was durch Abdestillation leicht wieder gewonnen werden konnte. Das gewaschene Chloroform hatte dagegen nur wenig Wasser aufgenommen, was leicht durch Schütteln mit etwas trocknem kohlensauren Kali oder Chlorcalcium daraus wegzunehmen war. Geschieht dann die Rectification aus einem Wasserbade in einem Kolben mit Liebig'schem Kühler, so geht anfangs von +61 bis 62° etwas, durch wenig Wasser und Alkohol trübes Chloroform über (merkwürdig also dass diese viel weniger flüchtigen Körper zuerst übergehen und den Siedepunkt des Chloroforms erniedrigen, was aber in Betreff des Alkohols mit den Angaben von Biltz übereinstimmt. Der grösste Theil des Chloroforms destillirt dann bei +62° über und wird mit dem, was darauf noch bis zu +63° übergeht, als reines Chloroform gesammelt.

Bis zu +70° folgte noch eine kleine Portion einer Mischung von Chloroform und dem Körper, welcher in dem Kolben bei +70° noch rückständig war und der nach einem Zusatz von Wasser leicht und rein abdestillirt werden konnte. Dieser Körper roch eigenthümlich, angenehm und aromatisch, war sehr zur Säuerung geneigt und bewirkte in geringer Menge eine raschere Zersetzung des Chloroforms, und er erscheint Rump daher der die Veränderung desselben bedingende Körper zu seyn. Er hat ihn nicht weiter studirt, macht aber Chemiker aufmerksam, dass sie ihn zu einer Untersuchung von Fabrikanten massenhaft beziehen könnten. Andere Chloroformproben von Fabriken möchten sich jedoch nicht immer völlig eben so verhalten, und die Annahme, dass dieser erst über +70° destillirbare Körper die Veränderung des Chloroforms einleite etc. ist jetzt wohl nicht mehr zulässig; er kann vorhanden seyn, sich leicht verändern etc., aber gewiss unabhängig von dem Chloroform selbst.

Inzwischen hat Rump zufolge einer Nachschrift (Archiv der Pharmacie CLXXXV, 239) nachher die Beobachtung gemacht, dass sich aus dem über +70° abdestillirenden Liquidum allmälig Krystalle von Chlorkohlenstoff = C^2Gl^3 absetzten, und er stellt eine weitere Verfolgung seiner Studien darüber in Aussicht (rührt dieser Körper direct von Chloroform her, so kann er daraus einfach durch 1 Atom Sauerstoff hervorgehen, denn $C^2H^2Gl^3+O = C^2Gl^3 + HO$, ohne dass Chlor etc. dabei auftreten).

Das reine Chloroform besitzt nach Rump einen constanten Siedepunkt von +62°. Das specif. Gewicht hat nach Rump bei 26 Temperaturgraden nach Celsius bestimmt und gefunden, dass es hat

Grade nach C.	Sp. Gew.	Grade nach C.	Sp. Gew.	Grade nach C.	Sp. Gew.
0	1,525	9	1,512	17°,5	1,496
1	1,524	10	1,510	18	1,495
2	1,522	11	1,509	19	1,493
3	1,521	12	1,507	20	1,491
4	1,520	13	1,505	21	1,489
5	1,518	14	1,503	22	1,487
6	1,516	15°,5	1,500	23	1,485
7	1,515	16	1,499	24	1,483
8	1,513	17	1,497	25	1,481

ohne jedoch für eine absolute Genauigkeit dieser Bestimmungen einzutreten. — Den Process der Veränderung hat Rump nicht studirt, aber die Veränderung auf die Weise beobachtet, dass er das Chloroform rein und Alkohol-haltig oder mit Alkohol versetzt in weisse Gläser bis zur halben Anfüllung goss, einen Streifen Lackmuspapier hineinwarf, dieselben gut verschloss und auf weisses Papier gestellt der brennenden Mittagssonne aussetzte.

Auf diese Weise fand er, dass das reine Chloroform schon nach einigen Stunden das Lackmuspapier röthete, während ein 3/4 und 2 Proc. enthaltendes Chloroform die sich dadurch kundgebende Veränderung noch nicht zeigte.

Dabei glaubt er ferner die Beobachtung gemacht zu haben, dass bei der Zersetzung zuerst freies Chlor und erst nachher die das Lackmuspapier röthende Salzsäure auftritt, indem das Lackmuspapier häufig vor dem Rothwerden gebleicht wurde, und indem er ein nach Schönbein präparirtes Jodkalium-Stärke-Papier darin blau werden sah, welche Bläuung um so rascher wieder verschwand, je weiter die Veränderung des Chloroforms vorgeschritten war. Das in dieser Weise sicher erkannte Chlor war von dem Chloroform absorbirt und zurückgehalten geblieben, indem sich das Papier in der Atmosphäre darüber nicht blau färbte. Diese Erfahrung stimmt ganz mit der von Biltz überein, und zeigt, dass wir den Oxydationsprocess des Chloroforms noch nicht einmal in seinem ersten Stadium genau kennen. Schon vor 10 Jahren hatte Rump bei dem Chloroform eine Entwickelung von Chlor bemerkt, aber nachher nicht wieder, wenigstens nicht auffallend, und hat ihm der Lieferant darüber mitgetheilt, dass er ein Mittel zur Verhinderung der Chlorabsonderung entdeckt habe und anwende, was er aber geheim halte (sollte dasselbe nicht in einem Zusatz oder in einem Zurücklassen von Alkohol darin bestehen?).

Daneben ist Rump der Ansicht, dass sich das Chloroform in der noch unbekannten Weise allmälig ganz verändere, und um ein etwas verändertes Chloroform von den Verwandlungsproducten, namentlich von dem absorbirten und höchst nachtheiligen Chlor rasch zu befreien und dadurch sogleich anwendbar zu machen, räth er, dasselbe mit dem 4fachen Volum Wasser tüchtig zu schütteln und dann wieder abzuscheiden (was aber gewiss nicht genügen dürfte).

Das Chloroform hat zum Alkohol eine so starke Adhäsion, dass dasselbe, wenn man es mit wasserhaltigem Alkohol schüttelt, den Weingeist daraus aufnimmt und durch sich abscheidendes Wasser trübe wird, und erklärt Rump einen Gehalt von $^1/_2$ bis 1 Proc. Weingeist für das beste Conservirungsmittel des Chloroforms, weil es sich dann im zerstreuten Tageslichte nicht verändere, und weil es der Handel schon lange Alkohol-haltig dargeboten habe, ohne sich bei der Anwendung nachtheilig oder unwirksam gezeigt zu haben, aber in Betracht dass das, was während der Versuchstage nicht vorgehe, doch mit der Zeit vorgehen könne, räth er sehr, dasselbe beim Aufbewahren dem Einflusse des Lichtes möglichst zu entziehen, nicht durch Einfüllen in schwarze Gläser, sondern durch Einschliessen in weisse Gläser zugleich mit einem Streifen Lackmuspapier und Einstellen derselben in das Licht nicht durchlassende Kapseln, weil man dann sehr leicht den Vorrath und die unveränderte Beschaffenheit des Chloroforms beobachten könne. Dieser Vorschlag ist gewiss höchst empfehlenswerth, wie ich schon oben angegeben habe.

In Betreff der *Prüfung* des Chloroforms empfiehlt er zunächst die auf freie Salzsäure durch einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier, und vor allem die auf absorbirtes freies Chlor durch befeuchtetes Jodkalium-Stärkepapier (zweckmässiger und sicherer er-

scheint mir jedoch die oben nach Biltz angegebene Prüfungsweise auf Chlor durch eine Lösung von Jodkalium ohne Stärke, mit der man ja auch Papierstreifen tränken und trocknen könnte, um sie allerwärtshin bei sich zu führen, wo man Biltz's Verfahren nicht auszuführen in der Lage wäre, und um sie dann ebenfalls durchfeuchtet in das Chloroform einzutauchen.

Zur Nachweisung des Alkohols im Chloroform erklärt auch Rump die Prüfung mit Kalibichromat und reiner concentrirter Schwefelsäure für die empfindlichste und beste, und findet auch er, gleichwie Biltz, dass man das trockne Salz und die Schwefelsäure nicht mit dem Chloroform zusammenbringen dürfe, weil dabei eine Erhitzung und in Folge derselben eine Zersetzung des Chloroforms stattfinde mit Producten, welche die sonst dagegen indifferente Schwefelsäure färbten. Er empfiehlt daher eine Mischung der concentrirten Säure und der Lösung von 1 Theil Kalibichromat in 10 Theilen Wasser zu gleichen Theilen, welche dann das zweckmässige und dem Chloroform nahe spec. Gewicht von 1,42 hat, und mit der man das Chloroform schüttelt und höchstens gelinde erwärmt, um durch ihre Grünfärbung vorhandenen Alkohol zu erfahren, dessen Menge dann das specif. Gewicht des Chloroforms ergibt. Die Probe mit dem Kalibichromat und Schwefelsäure ist aber überflüssig, wo Pharmacopoeen durch das verlangte spec. Gewicht stillschweigend einen Gehalt an Alkohol einräumen. Rump endlich meint auch, dass für die bekannte Prüfung mit Schwefelsäure das Chloroform erst vorher mit Wasser ausgeschüttelt werden müsse (inzwischen kann man dadurch Körper ausziehen, die man gerade mit der Schwefelsäure finden will).

In einem Nachtrage zu der Hauptschrift legt Rump eine in lateinischer Sprache verfasste Formel vor, in welcher der Artikel „Chloroformium" seiner Ansicht nach von Pharmacopoeen aufgenommen werden sollte. Dieselbe gründet sich auf seine im Vorhergehenden mitgetheilten Ansichten und Erfahrungen; das zulässige Chloroform soll 1,48 bis 1,485 spec. Gewicht haben, also 1 Proc. Alkohol enthalten und diesen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali in der angeführten Art ausweisen. Indem er den Aerzten endlich noch den Rath ertheilt, nur Alkohol enthaltendes Chloroform anzuwenden, motivirt er denselben mit folgenden Worten: „ich denke mir das reinste Chloroform, was die Spannung in sich trägt, um Chlor zu entwickeln, unter den günstigsten Umständen, und dieses geräth in die Lungen eines kräftigen Individuums, da wäre es möglich, dass gerade die so gefürchtete Zersetzung einträte und den Tod zur Folge hätte. Der Gehalt an Alkohol hebt diese Spannung auf und der Erfolg wäre günstig."

Diese Arbeit ist von Hager grossentheils wörtlich in seine Centralhalle aufgenommen worden, um einige Thatsachen darin als werthvoll, andere Angaben aber auch als unvollkommen und unrichtig zu bezeichnen. So erklärt Hager den von Rump den Aerzten gegebenen Rath, ein in Zersetzung begriffenes Chloroform nur einfach durch Ausschütteln mit Wasser anwendbar zu machen, für

schlecht, weil er Unbekanntschaft mit dem erstickend wirkenden Chlorkohlenoxyd voraussetze (aber dieser Körper, wenn er vorhanden wäre, wird ja durch Wasser in Salzsäure und Kohlensäure verwandelt und in Gestalt dieser weggeführt). Wider die Angabe, dass sich reines Chloroform im Lichte zersetze, versichert Hager, ein vollkommen Alkohol-freies und mit dem specif. Gewicht der Preuss. Pharmacopoe ausgestattetes Chloroform an einem sonnigen Fenster 3 Monate lang unverändert aufbewahrt zu haben (ein Chloroform mit dem spec. Gewicht der Preuss. Pharmacopoe kann aber doch wohl noch nicht als frei von Alkohol angesehen werden, wie Hager ja auch selbst am Schluss seiner Besprechung einräumt).

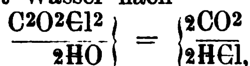
H. Trommsdorff bestätigt die Angaben über das Chloroform von Schacht, Biltz und Rump. Nach seinen Erfahrungen erklärt derselbe den Körper, welcher dem Chloroform einen über + 62° hinausgehenden Siedepunkt ertheilt, für Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Elaylchlorür, Aethylenchlorid), und durch Behandlung des Chloroforms mit Chlor hat er theils das flüssige Kohlensuperchlorid = C^2Cl^4 und theils das krystallisirbare Kohlensuperchlorür = C^2Cl^3 erhalten. (Wenn die Zersetzung des Chloroforms, wie nun wohl nicht mehr zu bezweifeln ist, mit Freiwerden von Chlor beginnt, so sollte man auch denken, dass dieses Chlor, je nach den Umständen langsamer oder rascher, auch mit noch unverändertem Chloroform diese Chlorkohlenstoffe hervorbringe und dass dieselben daher in einem zersetzten Chloroform wohl vorhanden seyn könnten.)

Schacht hat in seiner dritten Arbeit die Resultate seiner neuesten Prüfungen von 3 verschiedenen Chloroformproben des Handels mitgetheilt, um den Fabrikanten zu zeigen, wie man ihre Producte immer ernstlich prüfe, und um dieselben dadurch zu einer regelrechten Bereitung des Chloroforms zu veranlassen. Von den 3 untersuchten Proben waren 2 alkoholhaltig und im Uebrigen gut beschaffen, die dritte aber alkoholfrei und in voller Zersetzung begriffen, so dass sie Salzsäure exhalirte, nach Chlorkohlenoxyd roch und mit Jodkaliumkleisterpapier stark auf freies Chlor reagirte. Die weiteren Versuche mit diesen Proben ergaben dann zunächst Resultate, welche mit denen von Maisch, Biltz und Rump übereinstimmen, dass nämlich ein reines alkoholfreies Chloroform in Berührung mit Sauerstoff und Licht sich rasch verändert, dass bei dieser Veränderung freies Chlor, Chlorkohlenoxyd und Salzsäure auftreten, und dass ein geringer Gehalt an Alkohol diese Veränderung kräftig verhindert.

Inzwischen scheint dieser Alkohol das Chloroform, wenigstens im Lichte, nicht auf die Dauer gegen die Oxydation durch Sauerstoff schützen zu können. Ein Chloroform, welches 1,4885 specif. Gewicht hatte und demnach etwa 1 Proc. Alkohol enthielt, und welches in einem weissen zu nur 2/3 angefüllten Glase dem Lichte

ausgesetzt wurde, blieb zwar vom 4. bis 15. April unverändert, zeigte aber am 29. April (also nach 25 Tagen) schon die ersten Spuren und, nach eingetretener wärmerer Witterung, am 3. Mai stärkere Zeichen der Veränderung. Ein anderes Chloroform von 1,478 specif. Gewicht und daher etwa 2 Proc. Alkoholgehalt zeigte unter denselben Umständen erst nach etwa 6 Wochen (vom 14. Mai bis 14. Juny) die ersten Spuren der Zersetzung, welche dann allmälig durch die Verwandlungsproducte immer deutlicher wurde (im Dunklen würde aber wohl die Zersetzung sehr ungleich weiter hinausgeschoben worden seyn, und bleibt daher noch zu untersuchen, wie weit hier die schützende Kraft des Alkohols reicht, da er dieselbe auch im Dunklen wahrscheinlich nicht auf unbegrenzte Zeiten besitzen dürfte.

Für das Auftreten von Chlorkohlenoxyd $= C^2O^2Cl^2$ bei der oxydirenden Zersetzung des Chloroforms hat Schacht dieses Mal ausser dem Geruch noch einem anderen darauf sehr wohl hindeutenden Beleg geliefert, indem er das danach riechende und weisse Nebel von Salzsäure bildende Chloroform in eine nur wenige Tropfen von Wasser enthaltende Flasche brachte und darin umschüttelte, wobei nicht allein jene Nebel von Salzsäure, sondern auch der Geruch nach Chlorkohlenoxyd sofort verschwanden, jene weil sie von dem Wasser verschluckt wurden, und dieser, weil sich das Chlorkohlenoxyd mit Wasser nach



$$\left.\frac{C^2O^2Cl^2}{2HO}\right\} = \left\{\frac{2CO^2}{2HCl}\right.,$$

in Kohlensäure und Salzsäure umsetzte, wie solches im Vorhergehenden schon einmal vermuthungsweise angeführt wurde. Die auf dem Chloroform dann schwimmenden Wassertropfen zeigten nur die Reactionen auf freies Chlor und Salzsäure, während das davon getrennte Chloroform nach Entwässerung und Rectification derselben Zersetzung wieder unterlag.

Dagegen scheint Schacht annehmen zu können, dass sich bei dem Verwandlungsprocess kein Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Aethylenchlorid) erzeugt. Denn als er ein constant bei $+62^\circ$ siedendes, bereits freies Chlor, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd ausweisendes Chloroform von 1,495 spec. Gewicht und daher von etwa 1 Proc. Alkohol-Gehalt einem 5monatlichen Einfluss des Lichts ausgesetzt hatte, fand er es noch unverändert (wahrscheinlich aber doch wohl nur im Siedepunkt und im specif. Gewicht), während eine künstliche Mischung von 10 Theilen Chloroform und 1 Theil Aethylenchlorid nur 1,325 specif. Gewicht hatte und bei der Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigte. Ob aber das während jener Zeit frei gewordene Chlor aus dem Chloroform nicht Chlorkohlenstoffe, namentlich den C^2Cl^4, in einer den Siedepunkt wenig abändernden Quantität hervorgebracht hatte, wie wohl wahrscheinlich, hat Schacht nicht weiter verfolgt.

Schacht hat ferner noch einmal durch Versuche gezeigt, dass ein in Zersetzung begriffenes Chloroform, wenn man es gehörig mit trocknem Kalihydrat behandelt und dann rectificirt, nun eben so

untadelhaft beschaffen wieder erhalten wird, wie es ursprünglich, also vor jeder Zersetzung war, sey es für sich oder mit einem Zusatz von wenig Alkohol.

Endlich so hat Schacht die Angabe von Maisch und Biltz, dass in einem, mit Amylalkohol enthaltendem Weingeist bereiteten Chloroform nach regelrechter Bereitung und Reinigung weder Amyl-Alkohol noch Derivate davon nachzuweisen seyen, experimentell auf die Weise geprüft, dass er eine Mischung von 120 Theilen Chlorkalk, 200 Th. Wasser und 30 Theilen reinen Amyl-Alkohol in einem siedenden Wasserbade destillirend behandelte. Es fand allerdings eine Wechselwirkung statt und nach einer halbstündigen Behandlung enthielt die Vorlage zwei über einander geschichtete Flüssigkeiten. Als aber die obere von der unteren wässrigen Schicht getrennt und mit Chlorcalcium entwässert worden war und nun destillirt wurde, ging der grössere Theil derselben zwischen +121 und 123° über, und die zweite Destillation ergab reinen Amyl-Alkohol, der bekanntlich bei +132° siedet. Was davon also unter dieser Temperatur überging, hat Schacht nicht weiter erforscht, sondern er betrachtet diesen Theil des Destillats als ein Product von der Einwirkung des Kalks im Chlorkalk auf den Amyl-Alkohol, und findet nach diesen Resultaten die Angaben von Maisch und Biltz damit übereinstimmend (offenbar, weil wenn der Amyl-Alkohol auch angegriffen wird, die Producte davon doch in einem constant bei +62° siedenden Chloroform nicht enthalten seyn können, dagegen jedoch möglicherweise in einem käuflichen Chloroform, welches beim Destilliren einen viel über +62° siedenden Rückstand gibt).

Den Gehalt an Chlor kann man nach Schacht auch mit metallischem Quecksilber erfahren, indem dasselbe, wenn man das chlorhaltige Chloroform damit schüttelt, deutlich angegriffen wird.

Personne bestätigt die Angaben der deutschen Chemiker und der von Maisch über die Veränderlichkeit des käuflichen Chloroforms im Sonnenlicht, aber seiner Ansicht nach unterliegt das Chloroform nicht selbst der Zersetzung, sondern ein fremder beigemischter Körper, und soll dieser der Chlorkohlensäure-Aether $C^6H^{10}ClO^4 = (C^4H^{10}O + C^2ClO^3)$ seyn, und das Chloroform soll sich nicht mehr veränderlich zeigen, wenn man diesen Aether durch Behandeln des Chloroforms mit Kalilauge oder Natronlauge zersetzt und daraus entfernt hat. Diese Angabe verdient gründlich geprüft zu werden.

Nach dem speciellen Referat über alle diese Abhandlungen bieten die Mittheilungen von

Wollert und von Almén gerade nichts Neues mehr dar, indem die Beobachtungen und Erfahrungen derselben die hier aufgestellten Resultate nur in beschränkter Weise bestätigen, aber nicht weiter vervollständigen und aufklären. Hervorheben will ich daraus jedoch, dass beide Autoren offenbar sehr richtig die von Städeler (Jahresb. für 1866 S. 328) angegebene Anwendung von

Bilirubin zur Prüfung des Chloroforms auf begonnene Zersetzung für sehr unsicher und nur in dem Falle, wo man nicht zu wenig davon anwendet und das Chloroform nur erst wenig Chlor enthält, brauchbar erklären, weil mehr Chlor in Folge rascher weiterer Zerstörung des Bilirubins die grüne Farbe nur undeutlich und selbst gar nicht erkennbar auftreten lässt, zumal wir in dem Jodkalium ein empfindlicheres und sichereres Reagens auf Zersetzung des Chloroforms kennen gelernt hätten.

Ich habe hier über diesen eben so wichtigen als in seiner Erforschung zeitraubenden Gegenstand möglichst ausführlich referiren zu müssen geglaubt, weil wohl vielen meiner Leser nicht jede Arbeit zu Gebote steht, um sich wegen der erledigten und unerledigten Zeitfragen darüber nicht einseitig, sondern umfassend und selbst mitbeurtheilend unterrichten zu können, und um zu vielseitigen Beobachtungen und Versuchen anzuregen. Meiner Ansicht nach lassen sich aus den im Vorhergehenden besprochenen Arbeiten bereits schon die folgenden kurz ausgedrückten Lehrsätze und Regeln für die pharmaceutische Praxis herausfinden und motiviren:

Das Chloroform muss stets aus möglichst reinem Aethyl-Alkohol erzeugt und dann, am sichersten wohl nach der von Maisch angegebenen Methode mit Schwefelsäure, sorgfältig gereinigt werden.

Das Chloroform ist eine wohlbegrenzte chemische Verbindung $= C^2H^2Cl^3$ und besitzt als solche weder unerwartete noch geheimnissvolle Eigenschaften.

Es besitzt im absolut reinen Zustande ein specifisches Gewicht von 1,50 bei $+15°$ und einen constanten Siedepunkt von $+62°$. Jedes höhere oder niedrigere specif. Gewicht und jeder höhere oder niedrigere Siedepunkt weisen gemeinschaftlich den Gehalt an irgend einem aufgenommenen fremden Körper aus, wenigstens Alkohol.

An und für sich ist das Chloroform eine sehr stabile, weder im Sonnenlichte und Tageslichte noch im Dunklen und bei Temperaturen wenigstens bis zu $+62°$ in sich selbst zersetzbare oder veränderliche Verbindung. Veränderungen damit können daher nur durch eine viel über $+62°$ hinausgehende Erhitzung oder durch materiell chemisch darauf einwirkende Stoffe vorgehen, und bemerkt man daran bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung, ohne dass irgend ein anderer Körper als Sauerstoff sich damit in Berührung befindet, so ist es dieser Sauerstoff, welcher darauf oxydirend wirkt und dessen Wirkung durch jede Art von Licht eingeleitet und je nach der ungleichen Intensität desselben langsamer oder rascher befördert wird.

Dieser Oxydationsprocess durch Sauerstoff ist noch lange nicht genügend aufgeklärt, aber sicher wissen wir, dass dabei wenigstens freies *Chlor* und *Salzsäuregas*, wahrscheinlich auch *Chlorkohlenoxyd* (Phosgen), also 3 für die Inhalationen höchst nachtheilig werdende Körper auftreten, ob auch Aethylenchlorid, Chlorkohlenstoffe, Chloral, Chlorkohlensäure-Aether etc. entstehen, bleibt noch fraglich,

zumal sie auch auf andere Weise hineingekommen seyn können, wenn man sie darin finden sollte.

Das absolut chemisch reine Chloroform kann daher wohl in luftleeren und hermetisch verschlossenen Röhren unverändert aufbewahrt werden, nicht aber unter den gewöhnlichen Umständen in Apotheken für den steten Verbrauch, und eine Forderung, stets ein *absolut reines* und doch richtig beschaffenes Chloroform zu führen, dürfte in der pharmaceutischen Praxis beim besten Willen nicht inne gehalten werden können.

Ein Zusatz von 1 oder besser 2 Procent absolutem Alkohol kann das im Uebrigen reine Chloroform gegen jene Oxydation durch Sauerstoff, wenn auch nicht im Lichte auf die Dauer, so doch im Dunkeln dem Anscheine nach auf unbegrenzte Zeit, jedenfalls aber doch so lange Zeit kräftig schützen, als selbst in Apotheken, aus denen nur wenig davon verlangt wird, bis zum Verbrauch nöthig seyn würde. Wie lange dieser Schutz im Dunkeln fordauert, ist noch nicht festgestellt, und erscheint es daher geboten, bis auf Weiteres keine grösseren Mengen vorräthig zu halten, als welche etwa in Jahresfrist verbraucht werden.

Ein nur so viel Alkohol enthaltendes Chloroform ist nachweisbar von Anfang an meistens angewandt und brauchbar befunden worden, auch ist ein solches nach dem von Pharmacopoeen geforderten specif. Gewicht = 1,48 bis 1,496 offenbar zulässig, und können wir es daher, zur Unterscheidung von dem absolut reinen Präparat,

Chloroformum officinale nennen. Die Verwahrung desselben muss stets unter Abschluss des Lichts geschehen, am zweckmässigsten wohl in der von Rump angegebenen Art oder vielleicht, wie ich im Vorhergehenden bemerkt habe, noch zwechmässiger unter einer Schicht Wasser, unter der man es ja leicht beim Dispensiren mittelst einer geeigneten Pipette heraufholen könnte. Das Wasser schliesst nicht allein vollständiger und beim Gebrauch ununterbrochener, wie ein Stöpsel, die Luft mit ihrem Sauerstoff ab, sondern es nimmt auch die schädlichen Producte aus dem Chloroform weg, wenn dieselben ungeachtet der sorgfältigen Aufbewahrung doch in geringer Menge mit der Zeit daraus entstehen sollten.

Jedes selbst bereitete oder eingekaufte Chloroform muss vor der Aufnahme zur besagten Aufbewahrung und auch nacher vor jeder Dispensation sorgfältig auf seine richtige Beschaffenheit geprüft werden.

Zunächst prüft man das specifische Gewicht und den constanten Siedepunkt, was beides jedoch nur einmal bei der Aufnahme zu geschehen braucht.

Darauf untersucht man den Geruch, welcher rein und durchaus nicht erstickend seyn darf, in welchem Falle sonst freies Chlor, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd vorhanden seyn würden, von denen dann aber so geringe Mengen, dass sie sich noch versteckt halten und nicht durch den Geruch zu erkennen geben, noch sorgfältiger

verfolgt werden müssen, das Chlor durch die von Biltz und Rump angegebene Prüfung mit Jodkalium, die Salzsäure durch Ausschütteln mit Wasser und Prüfung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Chlorkohlenoxyd erkennt man durch das sofortige Verschwinden eines etwaigen erstickenden Geruchs, wenn man das Chloroform mit wenig Wasser schüttelt, wodurch sich jenes in Salzsäure und in Kohlensäure verwandelt.

Nun prüft man mit concentrirter Schwefelsäure auf fremde unbekannte und dieselbe färbende Körper, welche beim Schütteln damit von derselben aufgenommen werden und dadurch das Volum des Chloroforms vermindern. Es darf dabei weder eine Erwärmung noch Färbung, überhaupt gar keine bemerkbare Reaction eintreten.

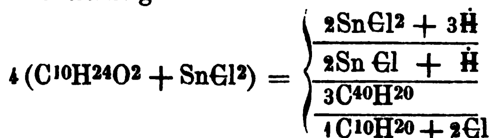
Endlich sucht man darin einen zu grossen Gehalt an Alkohol durch das specif. Gewicht. Die von einigen Pharmacopoeen vorgeschriebene Prüfung auf Alkohol mit Kalibichromat ist für das officinelle Chloroform ein Contradictio in Adjecto. Will man aber ein völlig alkoholfreies Chloroform feststellen, so ist das Kalibichromat das empfindlichste und beste Reagens auf Alkohol, nur muss man es dann nothwendig so anwenden, wie ich im Vorhergehenden nach Biltz und Rump berichtet habe.

Schliesslich habe ich hier noch eine Art von Monographie anzuzeigen, welche Bresgen für das „Archiv der Pharmacie" bearbeitet und im Bd. CLXXXVI, 221—246 desselben mitgetheilt hat. Dieselbe behandelt das Chloroform in Betreff seiner Erzeugung, Eigenschaften und Prüfung von Anfang seiner Entdekung an bis in die neuere Zeit ziemlich erschöpfend, aber die im Vorhergehenden besprochenen neuesten wichtigen Verhältnisse noch nicht mit ab. Derjenige, welcher einen historischen Ueberblick vom Chloroform haben will und nicht im Besitz einer ausreichenden Bibliothek ist, wird diese Monographie mit Vergnügen lesen. Für diesen Bericht bietet sie gerade nichts Neues dar, aber erwähnen will ich hier daraus die Angabe, dass das Chloroform auch schweflige Säure enthalten, und man dieselbe nach einer der folgenden Prüfungen entdecken könne; die schweflige Säure soll sich nämlich kundgeben 1) wenn das Chloroform eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kalibichromat grün färbt; dieses Resultat ist aber nicht entscheidend, weil, wie auch Ludwig in einer Notiz dazu bemerkt, auch ein Gehalt an Alkohol etc. die grüne Färbung bewirkt, und 2) wenn ein mit jodsaurem Kali und Stärkekleister imprägnirtes Stück Papier in dem Dampf des erwärmten Chloroforms blau wird; auch diese Reaction ist richtig, aber nur in dem Falle beweisend, wenn die schweflige Säure in grösserer Menge vorhanden ist, und dürfte daher dieselbe Prüfungsweise, gleichwie bei der Schwefelsäure S. 189, durch ein mit Jodkalium und Stärkekleister imprägnirtes Papierstück zweckmässiger auszuführen seyn.

3. *Amyl-Alkohol* = $C^{10}H^{24}O^{2}$. Das Verhalten dieses Alkohols gegen Zinnchlorid = $SnCl^{2}$ ist von Bauer & Klein (Journ. für pract. Chem. CIV, 474) ausführlicher, wie früher von Gerhardt, erforscht worden.

Kühlt man reinen Amyl-Alkohol auf 10 bis 17° unter 0° ab und lässt man dann vorsichtig beim Abschluss der Luft das Zinnchlorid zufliessen, so erzeugt sich eine weisse Krystallmasse, welche sich an der Luft leicht zersetzt und beim Erwärmen röthlich färbt, wie solches schon Gerhardt fand. Aber Bauer & Klein haben die Krystalle sorgfältig von der Flüssigkeit getrennt und weiter untersucht.

Die *Krystalle* zeigten sich nach der Formel $C^{10}H^{24}O^{2} + SnCl^{2}$ mithin aus Amyl-Alkohol und Zinnchlorid zu gleichen Atomen zusammengesetzt. Sie bildeten farblose Tafeln, zerflossen rasch an der Luft, wurden durch Wasser augenblicklich in Amyl-Alkohol, Salzsäure und Zinnchlorür zersetzt, lösten sich aber in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff so auf, dass sie grossentheils beim Verdunsten daraus wieder erhalten werden konnten. Beim Erhitzen bis zu + 100° bilden sich darin federartige Krystalle von $SnCl^{2} + 3HO$, und in der davon getrennten Flüssigkeit fanden die Verff. Amylen und Amylenchlorid; alle 4 Producte entstanden nach der Gleichung

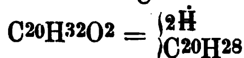


$$4\,(C^{10}H^{24}O^{2} + SnCl^{2}) = \left\{\begin{array}{l} 2SnCl^{2} + 3\dot{H} \\ \hline 2SnCl + \dot{H} \\ \hline 3C^{40}H^{20} \\ \hline 4C^{10}H^{20} + 2Cl \end{array}\right.$$

Durch Erhitzen des Amylens mit Zinnchlorid wird dasselbe theils in Amylenchlorid und in gechlortes Amylen, grösstentheils aber in Para- und Met-amylen metamerisch verwandelt, gleichwie solches durch den Einfluss von Zinkchlorür bekannt ist (Jahresb. für 1857 S. 174).

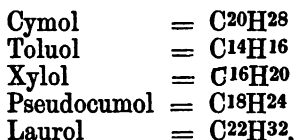
4. *Phenyl-Alkohol.* Um diesen Alkohol (Jahresb. für 1866 S. 333 und für 1867 S. 334 S. 334) stets leicht rein und krystallisirt zu erhalten, empfiehlt Bickerdike (Chemical News 1867, No. 410) den auch zur Entwässerung des Aethyl-Alkohols empfohlenen wasserfreien Kupfervitriol dabei auf die Weise anzuwenden, dass man den rohen Phenyl-Alkohol, wie er aus seiner Lösung in Natron durch Säure ausgeschieden erhalten wird, zuerst für sich erhitzt, um Schwefelwasserstoff und den grössten Theil seines Wassergehalts daraus zu entfernen, und dass man ihn dann mit 1 bis 2 Procent des entwässerten Kupfervitriols behandelt und aus einer völlig trocknen Retorte und Vorlage davon abdestillirt. Er erstarrt dann und krystallisirt bei +16°, besonders rasch, wenn man einen Krystall von Phenyl-Alkohol hineinwirft, von dem aus dann das Krystallisiren sofort beginnt und schnell fortschreitet.

Camphyl-Alkohol. Die Angaben von Gerhardt & Cahours, zufolge welcher sich der *Lauruscampher* = $C^{20}H^{32}O^{2}$ durch Destillation mit festem Zinkchlorür ganz einfach nach der Gleichung



$$C^{20}H^{32}O^{2} = \begin{cases} 2\dot{H} \\ C^{20}H^{28} \end{cases}$$

in Wasser und in einen Kohlenwasserstoff = $C^{20}H^{28}$, den sie mit dem *Cymol* (Cymen) in Oleum Cumini (Jahresb. für 1854 S. 183) für identisch erklärten, spalten sollte, sind von Fittig, Köbrich und Zilke (Annal. der Chem. und Pharmacie CXXXXV,129) einer gründlichen experimentellen Nachprüfung unterworfen worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass die Zersetzung des Camphers durch das Chlorzink keineswegs so einfach sondern, ähnlich wie beim Amyl-Alkohol, mit Erzeugung vieler verschiedener Kohlenwasserstoffe verläuft, von denen bestimmt nachgewiesen wurden

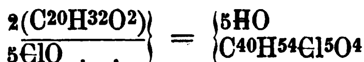


Cymol = $C^{20}H^{28}$
Toluol = $C^{14}H^{16}$
Xylol = $C^{16}H^{20}$
Pseudocumol = $C^{18}H^{24}$
Laurol = $C^{22}H^{32}$,

und von welchem gerade das Cymol verhältnissmässig wenig beträgt. — Ausserdem blieb bei der fractionirenden Destillation des Rohproducts bei +200° noch ein Antheil, der zwar nicht sehr bedeutend war und noch unzersetzten Campher enthielt, worin aber wahrscheinlich noch andere Kohlenwasserstoffe etc. vorkommen. Dieser Antheil wurde aber nicht weiter studirt.

Das Verhalten des Lauruscampher gegen unterchlorige Säure ist ferner von Wheeler (Sillim. Americ. Journ. of Ch. XLV, Nr. 133 p. 48) untersucht worden.

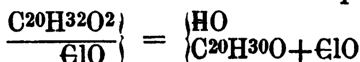
Verdünnte *unterchlorige Säure* wirkt nur langsam auf den Campher, aber es erzeugt sich damit allmälig eine weisse krystallinische Substanz, welche nach der Formel $C^{40}H^{54}Cl^{5}O^{4}$ zusammengesetzt ist und daher nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} 2(C^{20}H^{32}O^{2}) \\ 5ClO \;.\;. \end{matrix}\right\} = \begin{cases} 5HO \\ C^{40}H^{54}Cl^{5}O^{4} \end{cases}$$

aus 2 Atomen Campher durch Ausscheidung von 5 Atomen Wasser und Eintritt von 5 Aequivalenten Chlor entstanden angesehen werden kann.

Concentrirte *unterchlorige Säure* verwandelt dagegen den Campher unter Selbsterhitzung sehr rasch in ein dickes Liquidum und nachher in eine harte Krystallmasse, welche nach wiederholtem Auflösen in Alkohol, Wiederausfällen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol nach der Formel $C^{20}H^{30}ClO^{2}$ zusammengesetzt befunden wurde. Man könnte diesen Körper wohl nach



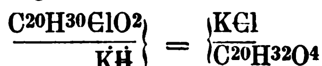
$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{32}O^{2} \\ ClO \end{matrix}\right\} = \begin{cases} HO \\ C^{20}H^{30}O + ClO \end{cases}$$

einfach durch Auswechselung von 1 Atom Wasser gegen 1 Atom unterchloriger Säure entstanden betrachten, aber sein Verhalten gegen Kali, wie solches gleich angeführt werden wird, spricht vielmehr dafür, dass er einen Campher repräsentirt, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist.

Dieser Körper ist ein weisses, in Wasser unlösliches, aber in Alkohol und Aether auflösliches Krystallpulver, welches ganz so riecht und schmeckt wie gewöhnlicher Campher, auch aus verdünntem Alkohol in kleinen undeutlichen Nadeln angeschossen erhalten werden kann, und das sich bei +200° mit Entwickelung von Salzsäure zersetzt.

Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird er in doppelter Weise zersetzt, nämlich in

a. *Oxycampher* $= C^{20}H^{32}O^4$, welcher mithin 2 Atome Sauerstoff mehr enthält wie der gewöhnliche Campher, und nach folgender Gleichung



$$\left.\begin{array}{r} C^{20}H^{30}ClO^2 \\ \hline \dot{K}\dot{H} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} KCl \\ \hline C^{20}H^{32}O^4 \end{array}\right.$$

aus dem gechlorten Campher entsteht. Er ist mit Berthelot's Camphinsäure isomerisch, nicht identisch.

Dieser Oxycampher schiesst aus Alkohol in schönen Nadeln an, schmilzt bei +137° und sublimirt dann unverändert. Er riecht und schmeckt dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol. — Und in

b. *Phoronylsäure* $= \dot{H} + C^{20}H^{26}O^5$, welche wegen dieser Zusammensetzung unabhängig von dem Oxycampher, also daneben aus einer anderen Portion des gechlorten Camphers entsteht, deren Bildung daraus aber noch nicht erklärt ist.

Sie ist syrupförmig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht schwach nach Cumarin, und gibt mit Alkalien unkrystallisirbare Salze. — Sie ist eben so zusammengesetzt wie die Camphersäure, damit aber nur isomerisch, und das Weitere muss in der Abhandlung gelesen werden.

Die *Raffinage* des rohen Camphers im Grossen ist von Perret (Bullet. de la Soc. chim. Nouv. Ser. VII, 313) genau beschrieben worden. Als ein rein technischer Gegenstand kann ich hier nur darauf hinweisen.

6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Prüfung ätherischer Oele. An die im vorigen Jahresberichte S. 342 mitgetheilten Resultate für die Prüfung der ätherischen Oele auf *Alkohol mit Fuchsin* und auf beigemischte *billigere Oele mit dem Polaristrobometer* hat Franck (N. Jahrbuch der Pharmacie XXIX, 28) die Ergebnisse einer zweiten Folge von Versuchen angereiht, wozu ihm eine Reihe der von Zeise in Altona selbst bereiteten und echten Oele zu Gebote standen.

Was zunächst die bei diesen Oelen mittelst des Polaristrobometer erhaltenen Resultate anbetrifft, so summirt er sie in der folgenden Tabelle:

		Spec. Gew.	bei C⁰.	Farbe in Schichten von 2—3 Cm.	Farbe des Lichtes. Weiss.	Gelb.	Roth.	Temp. 15—17⁰.
	Ol. Absynthii			Noch frisch, dunkelgelb ins Bräunliche, sauer reagirend	—6, 4—7		— 5,9	
	» Amygd. amar.			diessjährig blassstrohgelb, sauer	0	0	0	
	» Anisi mosc.	0,984	16	Kleine Probe a. d. J. 1864 kaum gefärbt mit Spuren von saurer Reaction				
	» » saxon.	0,962	»	Dessgl. v. 1864 gesättigt strohgelb ins Grünbräunliche, Reaction wie oben				
	» » »	0,974	»	Frisch, heller wie obig., neutral, Geruch beidér „saxon" weniger fein als mosc.	+ 1,1			
	» » stell. a.			Frisch blassstrohgelb, neutral	0	0	0	
	» » » b.			Aelter dessgl., Spuren v. saurer React.	0	0	0	
	» Aurant. amar.			Altriechend. dunkelstrohgelb, stark sauer	+ 43,5		+ 32	
	» » dulc. a.	0,850	»	Frisch citrongelb, Spur saurer Reaction	+50,0—5	43,6—44,8	+ 39	
	» » » b.	0,850	14	dessgl dessgl.	+ 54,5		+ 42,5	
	» » flor. a.	0,877	16	Frisch dunkelweingelb mit Stich ins Röthlichbraune, sauer		+ 4		
	» » » b.	0,878	14	dto. dto. dto.	+ 5,5	+ 5	+ 4,5	
	» » fruct. (et fol.?)	0,882	16	Frisch gelbgrünlich, sauer	+ 1,5	+ 1,0		
	» Bergamottae a.	0,873	14	Diessjährig grünlich, schwach sauer		+ 7,5 + 3,5	ganze Röhre halbe Röhre	
	» » b.	0,875	16	Diessj. grünl. etwas dunkler, nach Ol. citri riechend, schwach sauer	+ 13,3	+ 11,5	+ 10,7	
	» » c.	9,872	13	Diessj. dunkler, nach Ol. aur. riech., dgl.	+21—22,7	+20—20,6	+ 17,5	
	» Carvi	0,895	16	» beinahe farbl., Spuren saur. React.		+ 40	+ 36	
*	» Caryophyll.			Diessjährig, strohgelb, sauer	0	0	0	
*	» Cascarill.	0,911	16,75	Im Herbst 1866 dest., gelbbräunl., sauer	0	0	0	
	» Cassiae			dto. dto.	0	0	0	

*	Ol. Cedri (de Pino) . . .	0,954	16,5	Diessj., blass strohgelb, dickflüssig, sauer	— 24		— 16
	» Citri a.	0,846	16	dto. dto. schwach sauer .		+ 29,5—30	+ 25,5—26
	» » b.			dto. citrongelb, neutral	+ 36		+ 30
*	» Copaivae	0,891	16,5	dto. beinahe farbl., etw. dickfl., neutral	— 12	— 10	— 9
*	» Cubebar.	0,924	»	Im Herbst 1866 dest., beinahe farblos, etwas dickflüssig, neutral	— 19	— 17	— 15
	» Foeniculi			Frisch, beinahe farbl. m. Stich ins Gelbe	+ 10,—?		+ 7
	» Geranii a.			Frisch, nahezu farblos, schwach sauer .	— 3,5	halbe Röhre	— 3
	» » b.			» dto. dto. dto.	— 2,5	dto.	— 2
	» Junip. bacc. a. . . .	0,852	16	Frisch, beinahe farblos, neutral . . .	— 10	— 8,5	— 7,5
	» » » b. . . .			» ins Gelbliche spielend, neutral .	— 7,5	— 6	— 5
	» » » c. ordin.			» gelblich, neutral	— 3,5	— 3	— 2,5
	» Lauri bacc.	0,915	16,5	Im Herbst 1866 dest., gelb mit Stich ins Grünliche, stark sauer	— 9	— 7,7	— 7
	» Lauro Ceras.			Gelbbräunlich	0	0	0
	» Macidis			Frisch, farblos, Spuren saurer Reaction	+ 12	+ 10	+ 8,5
	» Menthae pip. angl. .			Gelbgrünlich, schwach sauer	— 13		— 11
	» » » gall. .			Frisch, nahezu farblos, neutral . . .	— 7,5	— 6,5	— 5,5
	» » » germ. .	0,895	16	Gelbgrünlich, schwach sauer	— 12,5	— 11,5	— 9,5
*	» Pimenti	1,035	16,5	Diessjährig, gelbbräunlich, neutral . .	— 1,5 unsicher	— 2? unsicher	— 2,0
	» Piperis	0,872	»	» schwachgrünlich, neutral .	— 1	— 1,5	— 2
	» Palm. Rosae			» gelbbraun, Spuren s. React.	— 1,5	halbe Röhre	— 1,3
					— 3,0	ganze »	— 2,5
	» Rosar.			Bei 16° C. anf. flüss. zu werden, neutr.	— 1,5	halbe »	— 1,3
*	» Sant. lg. alb. II. . .	0,955	16	Diessj. dunkelcitrongelb, wie dicker Balsam fliessend, neutral	+ 8		+ 6
*	» » » citr. I. . .	0,954	»	Diessj. hellcitrongelb, von dünner Balsamconsistenz, stark sauer	+ 4		+ ,
*	» Sassafras	1,073		Im Hst. 1866 dest., strohgelb, schw. sauer	+ 1		+ 1
	» Sinapis			Frisch strohgelb	0	0	0
	» Templin.			dsgl. dsgl.	— 37,5	— 36,0	— 31,5
	» Tereb. amer. . . .			Alt, beinahe farblos, sauer	+ 9,5	+ 8,5	+ 7,5
	» » gallic. . . .			Frisch farblos neutral	— 22	— 17?	— 17
	» » germ.			Nicht frisch, gelblich, schwach sauer .	+ 10		+ 9
*	» Zingiberis	0,884	»	dgl. dgl. dgl.	— 23, —22,	— 18,5—18	— 16

Um dann zu zeigen, wie viel auf diesem Felde zu sichten noch übrig geblieben, stellt er die selbst erhaltenen Resultate vergleichend mit denen von Buignet in einer Tabelle neben einander, auf die ich aber hier nur hinweise.

Zwischen Drehkraft und chemischer Zusammensetzung so wie zwischen letzterer und der Eigenschaft, Fuchsin aufzulösen, hat Franck Beziehungen erkannt, welche einige Schlussfolgerungen erlauben: so drehen sauerstofffreie Oele oder solche, welche dergleichen als Hauptbestandtheil enthalten (z. B. Ol. Carvi) am stärksten, während die schweren Säuren-haltigen dies gar nicht thun; eben so lösen letztere das Fuchsin in beträchtlicher Menge, während das Gegentheil in dem Maasse stattzufinden scheint, wie der Sauerstoff darin abnimmt.

Die erstere Behauptung dürfte die geringe Drehkraft mancher aus rechts und links drehenden zusammengesetzten Oele nicht umstossen, während die Thatsache, dass reine Camphene von z. B. Coniferen und Aurantieen nach Frank's Versuchen mit zunehmendem Alter allmälig mehr Fuchsin lösen, die letztere Ansicht hinlänglich zu beweisen scheint.

Franck hat ferner gefunden, dass alle ätherischen Oele, mit Ausnahme der in Wasser untersinkenden, das Fuchsin reduciren und zwar in folgender Weise:

a. Löst das reducirende Oel das Fuchsin, so tritt beim Erhitzen die Reduction bis zum völligen Verschwinden der Farbe ein, indem dabei auch das Oel eine theilweise Entfärbung erfährt.

b. Dasselbe geschieht auch, wenn das Fuchsin in Lösung dem nicht lösenden Oele zugesetzt wird.

c. Wird das Fuchsin in Lösung enthaltende Mittel (Weingeist, Nelkenöl) von dem betreffenden Oel leicht ausgeschieden, so findet Reduction zu Anilin-Violett oder Anilin-Blau statt, das sich an die Wände des Kochglases hängt oder unter gewissen Bedingungen (z. B. durch Schütteln während des Kochens) in dem Oel höchst fein zertheilt bleibt.

Die geprüften Oele gruppirt Franck hiernach in die folgenden drei Reihen, nämlich in

a. Oele, welche Fuchsin in der Kälte reichlich lösen, ohne dasselbe beim Erhitzen zu reduciren:

Oleum Amygdalarum	Oleum Cassiae
„ Caryophyllorum	„ Pimenti
„ Laurocerasi	„ Sinapis

und vielleicht auch Oleum Valerianae, welches Franck sich nicht frisch verschaffen konnte.

b. Oele, welche Fuchsin in der Kälte lösen und dann beim Erhitzen reduciren:

Oleum Rosarum	Oleum Palmae Rosae
„ Geranii	„ Menthae pip.
„ Carvi	„ „ „ angl.
„ Cajeputi	„ „ „ germ.
„ Spicae	„ ligni Santali citr.

und gehören dazu auch alle im frischen Zustande das Fuchsin nicht lösenden Oele, wenn sie durch Alter sauer geworden sind.

c. Oele, welche Fuchsin nicht lösen, dasselbe aber reduciren, wenn man es in Lösung zusetzt und nun erhitzt:

Ol. Absinthii	Ol. Copaivae	Ol. Citri
„ Anisi v. et stell.	„ Cubebar.	„ Macidis
„ Bergamottae	„ Foeniculi	„ Neroli
„ Cedri ligni	„ Juniperi	„ Piperis
„ Cascarillae	„ Lauri bacc.	„ Templini
„ Lavandulae	„ Sassafras	„ Terebinth.
„ Petits grains	„ Santal. alb.	„ Zingiber.

Die Reducirbarkeit des Fuchsins durch die Oele erklärt, warum Einige die Prüfung derselben damit auf Alkohol verwerfen konnten, weil, wenn man dabei erhitzt, das Fuchsin in dem Maasse verschwindet, als es gelöst wird, was aber nicht stattfindet, wenn bei der Probe nach der im vorigen Jahresberichte angegebenen Methode verfahren wird.

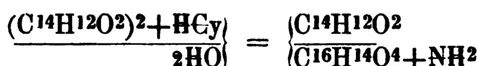
Weniger umständlich, aber doch eben so genau kann die Probe auch in der Kälte auf folgende Weise ausgeführt werden:

Man bringt einige nicht zerdrückte Fuchsinkrystallchen in ein trocknes Proberohr, lässt 5 bis 10 Tropfen des zu prüfenden Oels darauf fallen und nun 1 Stunde lang ruhig stehen: ist das Oel klar, aber wasserhaltig, so zeigen sich nach jener Zeit da, wo die Krystallchen lagen, rothe Flecken an der Glaswand, welche nicht in die Lösung gehen; enthält das Oel dagegen Alkohol, so erzeugt sich um das Fuchsin herum eine Lösung, die sich beim Schütteln mit dem Oel vermischt und, wenn man das Rohr neben einem anderen mit demselben Oel ohne Fuchsin auf eine weisse Unterlage hält, bei 1 Procent Alkohol noch bemerkbar wird.

In dieser Weise kann der Nachweis eines Gehalts an Weingeist selbst auch bei Oelen geliefert werden, welche das Fuchsin aufzulösen vermögen, indem bei der endlichen Vergleichung der Unterschied in der Farbe immer deutlicher zu erkennen ist — ja selbst quantitativ durch Verdünnen mit *frischem* Terpenthinöl (oder mit Benzin). In dem letzteren Falle hat man nur zu beachten, dass Terpenthinöl und Benzin die Fuchsinlösung ausscheiden können; — mischt man nämlich absoluten Alkohol mit Terpenthinöl und löst in dem Gemisch das Fuchsin, so kann durch vermehrten Zusatz desselben und Schütteln denselben alles Fuchsin bis zur Farblosigkeit des Oels dadurch entzogen werden, dass das Fuchsin den Weingeist aufsaugt und sich, besonders beim Erwärmen, an den Wänden des Gefässes festsetzt.

Schliesslich empfiehlt Franck, den Rath des verstorbenen Zeller wohl zu beherzigen, dass man sich eine Sammlung von Musterölen anlegen und dieselben von Zeit zu Zeit erneuern möge, weil sie, wie alle anderen mit richtiger Auswahl gemachten Sammlungen, durch damit ermöglichte Vergleichungen belehrender seyen als alle Beschreibungen.

Oleum Amygdalarum amararum aethereum. Zinin (Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 709) hat gefunden, dass das Blausäure-haltige *Bittermandelöl* einen neuen in farblosen Krystallen anschiessenden Körper hervorbringt, wenn man es mit der 4 bis 5fachen Volummenge einer bei $+8^\circ$ gesättigten Salzsäure versetzt, nach 2stündigem ruhigen Stehen die beiden Schichten unter Abkühlen durch einander schüttelt, 24 Stunden lang bei Seite stellt und dabei noch einige Male durchschüttelt. Sie erstarren dann zu einer Krystallmasse, aus welcher man durch Waschen mit kaltem Wasser und Alkohol noch unverändertes Blausäure-freies Bittermandelöl ausziehen kann (welches wieder mit Blausäure versetzt unter denselben Umständen mehr von dem neuen Körper liefert), mit Zurücklassung der neuen Verbindung, welche nach der Formel $C^{30}H^{26}NO^{4}$ zusammengesetzt gefunden wurde, so dass man sie als eine Verbindung von 1 Atom Blausäure mit 2 Atomen des Bittermandelöl-Complexes $=(C^{14}H^{12}O^{2})^{2}+HCy$ betrachten kann. Sie ist in siedendem Wasser kaum etwas löslich, schwer löslich in Aether, Benzol und Alkohol, kann aber mit siedendem Alkohol und mit Essigsäure in Prismen krystallisirt erhalten werden. Sie kann nicht unzersetzt verflüchtigt werden, und gibt mit verdünnter Salzsäure wieder Bittermandelöl und ausserdem Salmiak etc. Mit Alkalien gibt sie kein Benzoin, aber beim Erhitzen damit nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix}(C^{14}H^{12}O^{2})^{2}+HCy \\ 2HO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C^{14}H^{12}O^{2} \\ C^{16}H^{14}O^{4}+NH^{2}\end{matrix}\right.$$

Bittermandelöl und Mandelsäureamid. Das Speciellere muss in der Abhandlung gelesen werden.

Oleum Mentha piperitae. In der unter Nr. 51 in der Literatur aufgeführten Broschüre, deren Inhalt auch im „Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VIII, 125" aufgenommen worden ist, hat Roze über die Pfeffermünz-Industrie bei der Stadt Sens am Zusammenfluss der Yonne und Vanne im Dept. Yonne in Frankreich ganz specielle Mittheilungen gemacht, so dass jeder, welcher die Cultur der Pfeffermünze zur Gewinnung von Kraut und Oel im Grossen betreiben will, darin eine sichere, auf mehrjährige Erfahrungen gegründete Belehrung findet, zu welchem Endzweck diese Arbeit aber in ihrem ganzen Umfange, womit ich die mir gestellten Grenzen überschreiten würde, benutzt werden muss, wozu man die Broschüre ja auch leicht aus dem Buchhandel beziehen kann. Ich will daher hier nur einige Stellen, welche das dort bereitete Pfeffermünzöl in Rücksicht auf seine Beschaffenheit und Prüfung auf Verfälschungen betreffen, daraus hervorheben.

Man cultivirt dort diejenige Varietät der Pfeffermünze, welche am ölreichsten ist und wegen ihres angenehmen Geruchs und Geschmacks von Consumenten sehr gesucht wird. Was die Bereitung des Oels anbetrifft, so gibt zwar die bekannte Dampfdestillation ein heller gefärbtes und im Geruch und Geschmack feineres Oel, aber viel weniger und zeitraubender, daher man es vorzieht, die

Destillation aus einer gewöhnlichen Destillirblase mit Helm über freiem Feuer auszuführen, wodurch im Durchschnitt 1 Kilogramm Pfeffermünzöl aus 609 Kilogrammen frischem Kraut gewonnen werden. Das so erhaltene Oel riecht und schmeckt frisch etwas unangenehm, vielleicht weil durch stellenweises unvermeidliches Anbrennen ein Minimum brenzliches Oel hinzugekommen ist. Nach der Abscheidung von dem Wasser lässt man es in unverkorkten Flaschen an einem kalten und dunklen Orte ruhig stehen, um es dann durch Filtration von abgesetzten Stoffen völlig klar zu erhalten. So erhalten besitzt es eine gelbgrünliche Farbe, ist klar, und von nur schwach öliger Consistenz. Wird es älter, so verliert es die grünliche Farbe und nimmt dafür eine gelbliche an. Die grünliche Farbe betrachtet Roze als dem Oel eigenthümlich angehörig, weil man sie durch Behandeln mit Thierkohle nicht davon entfernen könne. Es besitzt 0,9 bis 0,93 specif, Gewicht, und besteht wie bekannt aus einem Stearopten und einem Eläopten, welches letzere aber nicht, wie Roze angibt, ein blosser Kohlenwasserstoff ist. In Berührung mit der Luft färbt und verdickt sich dieses Oel und wird diese Veränderung durch Licht noch befördert. Man muss es daher, wie die Engländer, in angefüllten und gut schliessenden Gläsern an kühlen und dunklen Orten aufbewahren.

Unbestreitbar ist die Vorliebe des Volks und der Kaufleute für des englische Pfeffermünzöl, und in Betreff der Frage: ob diese Vorliebe wohl völlig zu rechtfertigen sey, ist Roze der Ansicht, dass darin nur ein Vorurtheil bestehe, weil das Oel früher in England bereitet und von daher mehr bekannt gewesen sey etc., indem z. B. der englische Parfümeur zu sagen pflege: „l'essence de France bien soignée, vaut celle d'Angleterre."

Was die Verfälschungen des Pfeffermünzöls anbetrifft, so erwähnt Roze der mit Weingeist, fettem Oel und speciell mit Terpenthinöl. Für die Nachweisung von Weingeist und fettem Oel wendet er die lange bekannten Methoden an, nämlich für Weingeist essigsaures Kali und für fettes Oel das Verflüchtigen vom weissen Papier, aber für das Terpenthinöl hat er ausser der gewöhnlichen Prüfung noch ein genaues Verfahren angegeben, welches sehr einfach ist und darin besteht, dass man mittelst eines ∽förmig gebogenen Glasrohrs einen sanften Luftstrom auf die Oberfläche des Oels bläst, von dem man dazu etwa 10 Grammen in eine weite Proberöhre eingebracht hat: ist das Oel echt, so bildet sich über demselben gar keine oder nur eine sehr schwache und rasch wieder verschwindende weisse Wolke, ist das Oel aber mit Terpenthinöl verfälscht, so erzeugt sich darüber eine erhebliche weisse Wolke, die sich allmälig in Gestalt von Strichen und Striemen in dem Oel hinabzieht, und welche von einem Hydrat des Terpenthinöls herrühren soll. Diese Prüfung erfordert allerdings einige Uebung, aber man lernt bald, dadurch eine Verfälschung von auch nur 5 Procent Terpenthinöl darin zu erkennen. — Hager (Centralhalle IX, 296) nennt diese Prüfung die *Blaseprobe* und er hält sie

immerhin für mit beachtenswerth, wiewohl er gefunden hat, dass unter den Oelen, welche mit Jod nicht explodiren, mehrere existiren, welche auch bei dem Beblasen die weissen Wolken hervorrufen. In Betreff der Prüfung des Pfeffermünzöls auf Alkohol erinnert Hager an seine Methode mit Gallusgerbsäure (Jahresb. für 1864 S. 227) und der auf Terpenthinöl und ähnliche Oele an die Eigenschaft, mit Jod zu explodiren, was bekanntlich Pfeffermünzöl nicht thut, und schliesst daran noch eine neuere allgemeine Probe des Pfeffermünzöls auf seine Echtheit, welche darin besteht, dass man zu 100 Tropfen einer reinen farblosen und concentrirten Schwefelsäure 5 Tropfen des vorliegenden Oels setzt und dieses damit durchschüttelt: ist das Oel echt, so bekommt die Mischung dabei eine hellrothe Farbe, ist dagegen diese dunkel rothbraun, so ist das Oel einer Fälschung verdächtig.

Nach Martin (N. Jahrb. der Pharmac. XXIX, 323) besitzt das aus in Frankreich gezogenen Pflanzen bereitete Pfeffermünzöl keinen so angenehmen Geruch, wie das englische Oel, und lässt das amerikanische noch viel mehr zu wünschen übrig.

Nach demselben soll dieses Oel gegenwärtig am häufigsten mit Copaivabalsamöl verfälscht werden, und dasselbe darin mit concentrirter Salpetersäure erkannt werden können: man soll es damit vermischen und zum Sieden erhitzen, wobei das reine Oel sich wohl kastanienbraun färbe, aber dünnflüssig bliebe, während sich das verfälschte Oel in Folge der Verharzung des Copaivabalsamöls sehr verdicke und beim Erkalten selbst eine butterartige Consitenz annehmen könne, wenn die Menge des Copaivabalsamöls darin sehr bedeutend wäre.

Wie oben erwähnt, hat das frische Pfeffermünzöl eine grünliche Farbe, welche allmälig verschwindet. Diese Farbe rührt nach Martin von einem aufgelösten Stoff her, und hat er gefunden, dass man es davon und zugleich von einem empyreumatischen Geschmack befreien und schön erhalten kann, wenn man das Oel 6 bis 8 Monate alt werden lässt und nun rectificirt.

Oleum Rosarum. An die im vorigen Jahresberichte S. 350 gemachten Mittheilungen über das *Rosenöl* von Baur schliesst sich eine specielle chemische Untersuchung des Stearoptens darin von Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 148).

Schon früher hatte Hanbury (Jahresb. für 1859, S. 171) nachgewiesen, dass dieses Stearopten auch in dem Rosenöl von Rosen, die im westlichen und nördlichen Europa wachsen, verhältnissmässig sehr bedeutend und oft so reichlich vorkommt, dass seine Menge die des Eläoptens übertrifft, und das Stearopten, was Flückiger jetzt untersuchte, war von Hanbury aus Rosen, die bei Mitcham cultivirt werden, selbst gewonnen und ihm für die Untersuchung mitgetheilt worden.

Zunächst hat Flückiger sich überzeugt, dass dieses Stearopten, wenn man es durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Ausfällen daraus mit Spiritus und schliessliches mehrstündiges

Erhitzen bei + 100° gehörig von dem Eläopten befreiet hat, kalt ganz geruchlos ist und erst beim Erwärmen einen dem Fett oder Wachs völlig ähnlichen, aber durchaus keinen an Rosen erinnernden Geruch besitzt.

Um nun gute Krystalle von den Stearopten zu bekommen und deren Form zu bestimmen, liess er dasselbe an der Sonne schmelzen und dann langsam erkalten, wobei es zu einer ganz eigenthümlichen Krystallmasse erstarrte. Die meisten der so erzeugten Krystalle zeigten sich unter einem Mikroskop als abgestumpfte hexaëdrische Pyramiden, die aber nicht dem rhomboëdrischen System angehören; einige der Krystalle erscheinen eigenthümlich und einem grossen lateinischen S ähnlich gebogen. Sie besitzen ferner eine ausgezeichnete lichtbrechende Kraft. Nach dem Schmelzen krystallisirt es rasch und durch seine ganze Masse hindurch so vollständig, dass man mittelst einem Mikroskop leicht entdecken kann, ob ein anderer fester Körper, der statt des Stearoptens betrügerischer Weise in das Rosenöl eingebracht worden sein könnte, zugegen ist. Weder Wallrath, noch starre fette Säuren sind dem so eigenthümlichen krystallographischen Character dieses Stearoptens ähnlich, und kaum ist es nöthig zu erwähnen, dass so amorphe Körper, wie Wachs, noch leichter mit einem Mikroskop darin zu entdecken sind. Auch haben schon Hanbury und Baur nachgewiesen, dass man das Rosenöl nur mit flüssigen flüchtigen Oelen verfälsche.

Die unter Flückiger's Leitung von Stierlin mit dem Stearopten ausgeführte Elementar-Analyse hat factisch bestätigt, was schon Blanchett und Sell fanden, dass nämlich dasselbe ein sauerstofffreier Kohlenwasserstoff von der Terpenthinölformel ist, ob man aber die Formel, wie jene annehmen, auf $C^{16}H^{32}$ erheben soll, so wagt Flückiger noch nicht darüber zu entscheiden.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre verhält sich das Stearopten ganz dem Wachs analag, es sublimirt nicht, sondern es kriecht nur etwas davon an den Wänden der Röhre hinauf, und färbt sich dabei bräunlich. Es schmilzt bei + 32°,5, entwickelt bei + 150° Dämpfe, beginnt bei + 272° zu sieden, wird bei + 275° unter völligem Sieden bräunlich und bei + 300° schwärzlich (also zerstört). Dieses Stearopten konnte bei der Bereitung des Rosenöls daher nur mit dem Wasserdämpfen hinüber geführt worden seyn. In Folge dieser Feuerbeständigkeit hält Flückiger auch die Angabe nicht für richtig, dass sich das stearoptenhaltige Rosenöl vom Papier über Kohlen vollständig verflüchtige, zumal das Stearopten, auf Papier geschmolzen und dann mehrere Tage lang der Wasserbadhitze ausgesetzt, nicht davon verschwand.

Eine Mischung von Kalibichromat und Schwefelsäure wirkt nicht bemerkbar auf das Stearopten ein, und weist nur ein dabei auftretender schwacher acroleinartiger Geruch aus, dass eine gewisse Wirkung doch stattfand.

Kalium hat auf geschmolzenes Rosenöl-Stearopten keine Einwirkung. Auch zeigt sich beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat nur ein schwacher Geruch nach Muscatblüthe, und aus der geschmolzenen Masse kann das Stearopten sowohl durch Benzol ausgezogen als auch durch Schwefelsäure abgeschieden und dabei unverändert wieder erhalten werden.

Diese Verhältnisse stimmen sehr wohl mit der Zusammensetzung überein, auch zeigen sie, dass dieses Stearopten ein sehr stabiler Körper ist, welche Eigenschaft er auch gegen rauchende Salpetersäure ausweist, indem dieselbe nicht energisch darauf einwirkt; erst nach mehrtägiger Erhitzung löst es sich darin völlig auf zu einer Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ölige Tropfen abscheiden. Wird dann die saure Flüssigkeit mit diesen Tropfen destillirend behandelt, so erzeugen sich neben und nach einander sehr viele verschiedene Producte, unter denen Flückiger wenigstens Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure sicher nachgewiesen hat. In dieser Beziehung hat das Stearopten mit Paraffin viele Aehnlichkeit, indem dieses nach Hofstädter mit Salpetersäure auch Buttérsäure, Bernsteinsäure etc. liefert, wovon sich auch Flückiger durch Versuche mit Paraffin überzeugt hat, wobei er jedoch fand, dass sich das Paraffin viel leichter oxydirt und weniger Bernsteinsäure liefert. Nun ist bekannt, dass es verschiedene Paraffine gibt, deren Schmelzpunkt zu + 42°, 60°, 33° etc. gefunden worden ist, und Flückiger zweifelt nicht, dass das Rosenöl-Stearopten der Reihe von Paraffinen angehöre, womit auch das Verhalten gegen Kalium, Kalihydrat etc. wohl übereinstimmt. Die Kenntniss der Paraffine ist jedoch noch nicht so festgestellt, um dem Rosenöl-Stearopten einen bestimmten Platz unter denselben anweisen zu können.

Im Uebrigen hat Flückiger alle schon von Hanbury angegebenen physikalischen Verhältnisse des Rosenöl-Stearoptens richtig befunden.

Endlich so zweifelt Flückiger nicht, dass das Stearopten aus dem türkischen Rosenöl, welches ihm noch nicht zu Gebote stand, dieselben Eigenschaften besitzen werde.

Oleum Sassafras. Ueber das *Sassafrasöl* gibt Procter in seiner S. 60 nachgewiesenen Abhandlung noch Folgendes an:

Zur Abdestillation dieses Oels wird die ganze Wurzel (Holz und Rinde) verwandt, während der Stamm von Sassafras officinalis als Bau- und Brennholz benutzt wird. Das frisch bereitete Oel ist bald farblos, bald gelb, bald röthlich, was man verschieden erklärt, gewöhnlich dadurch, dass das farblose Oel von jüngeren, und das gelbe und röthliche Oel von älteren Wurzeln herrühre. W. Procter ist der Ansicht, dass auch die ungleiche Sorgfalt bei der Bereitung auf die Farbe des Oels von Einfluss seyn könne, was wahrscheinlicher aussieht, indem wir ein helles Oel beim Aufbewahren röthlich werden sehen). Was Procter dann noch über die Eigenschaften dieses Oels anführt, ist aus den Arbeiten von

St. Evre und Faltin (Jahresb. für 1844 S. 141 und für 1853 S. 138) entlehnt worden.

Wegen der grossen jährlichen Production des Sassafrasöls und der Verwendung desselben sind die interessanten Angaben von Sharp, Lettermann und Sticht im Jahresberichte für 1864 S. 231 mitgetheilt worden.

Oleum Terebinthinae. Wird *Terpenthinöl* mit verdünnter unterchloriger Säure in Wechselwirkung gesetzt, so erzeugen sich, wie Wheeler (*Sillim.* Americ. Journal of Ch. XLV, No. 133 p. 48) nachgewiesen hat, *einfach gechlortes Terpenthinöl* = $C^{20}H^{30}Cl$ und *dreifach gechlortes Terpenthinöl* = $C^{20}H^{26}Cl^{3}$, welche sich mit einander gemengt und einfach nicht von einander trennbar in Gestalt eines dicken gelben Oels ausscheiden, und daneben ein nach der Formel $C^{20}H^{36}Cl^{2}O^{4}$ zusammengesetzter Körper, den Wheeler als das

Dichlorhydrin = $C^{20}H^{32}O^{4} + 2HCl$ eines noch unbekannten 4atomigen Terpen-Alkohols (analog dem Naphten-Alkohol von Neuhoff — Jahresb. für 1866 S. 286) betrachtet.

Dasselbe ist farblos, durchsichtig, klebrig, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, völlig neutral und unzersetzt nicht flüchtig. Es entsteht aus dem Terpenthinöl durch Assimilation von 2 Atomen Wasser und 2 Atomen unterchloriger Säure.

Oleum Thymi. Der in dem *Thymianöl* schon lange bekannte und in den Eigenschaften einem Alkohol entsprechende und daher Thymyl-Alkohol (Jahresb. für 1860 S. 195) genannte

Thymol = $C^{20}H^{28}O^{2}$ ist, wie Hager (Centralhalle IX, 330) mittheilt, von der Firma: Boudet-Robiquet-Bouillon unter dem Namen

Thymussäure (acide thymique) zu einer Specialität gemacht worden, als ein ungleich angenehmeres Ersatzmittel für den Phenyl-Alkohol (Carbolsäure). Er soll alle die antiseptischen Eigenschaften besitzen, welche von demselben und vom Kreosot bekannt sind, auf putride Wunden desinficirend und rasch vernarbend wirken, gegen Zahncaries nützlich seyn etc.

Wie dieser Thymol aus dem Thymianöl, worin er zu 40 bis 50 Procent vorkommen soll, erhalten wird, und seine anderweitigen Eigenschaften habe ich nach Lallemant im Jahresberichte für 1853 S. 139 bereits mitgetheilt, so dass das darüber Gesagte hier als bekannt vorausgesetzt werden kann.

Inzwischen wäre es auch möglich, dass man diesen Körper nicht aus Thymianöl abscheidet, sondern viel billiger aus Ostindien bezieht, wo man ihn, wie im Jahresberichte für 1856 S. 45 angegeben worden ist, aus den Früchten von

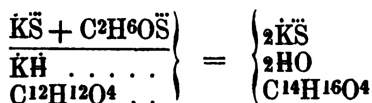
Ptychotis Ajowaen in grossen Mengen bereitet und namentlich als ein Carminativum medicinisch anwendet.

b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

Kreosotum. Im vorigen Jahresberichte, S. 362 — 367, habe ich die Resultate der neueren Forschungen über die Natur des *Kreosots* von v. Gorup-Besanetz und von Frisch mitgetheilt, in Folge welcher der Erstere das echte Buchentheer-Kreosot für eine Mischung von vielem *Guajacol* = $C^{14}H^{16}O^{4}$ und wenig *Kreosol* = $C^{16}H^{20}O^{4}$ erklärte, während Frisch dasselbe als eine Verbindung von 1 Atom Wasser mit 2 Atomen Kreosol, in dessen einem Atom 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Phenyl ausgewechselt worden sey, aufstellte und mit der Formel $C^{16}H^{20}O^{4} + C^{16}H^{18}(C^{12}H^{10})O^{4} + \dot{H}$ ausdrückte.

v. Gorup-Besanez (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLVII, 247) gibt nun an, dass das rheinische Buchentheer-Kreosot in Rücksicht auf die relative Quantität von Guajacol und Kreosol sehr wechselnd sey, denn während die Kreosotprobe, welche er früher erhalten und zu seinen neueren Versuchen angewandt habe, aus relativ vielem Guajacol und wenig Kreosol gemengt gewesen sey, enthalte eine neuere Sendung umgekehrt viel Kreosol und wenig Guajacol, und dass ein solches sowohl mit dem englischen Kreosot, welches Müller (Jahresb. für 1867 S. 362) in Händen gehabt habe, als auch mit dem mährischen Kreosot, welches er und Hlasiwetz vor Jahren untersucht hätten, übereinstimmend sey.

Im vorigen Jahresberichte S. 362 ist ferner angegeben worden, wie sowohl Müller als auch v. Gorup-Besanez aus dem Kreosot durch Phosphor und Jod sowohl Methyljodür = $C^{2}H^{6}J$ als auch Brenzcatechusäure = $C^{12}H^{12}O^{4}$ hervorgebracht haben. In Folge dieser Verwandlung hat dann Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie die Ansicht aufgestellt, dass das Guajacol, woraus jene Producte hervorgegangen waren, auch als brenzcatechusaures Methyloxyd = $C^{2}H^{6}O + C^{12}H^{10}O^{3}$ angesehen werden könne. Zur Prüfung dieser Ansicht suchte nun v. Gorup-Besanez das Guajacol durch Einführung von Methyl in Brenzcatechusäure künstlich darzustellen, und durch geeignete Behandlung von methylschwefelsaurem Kali mit Brenzcatechusäure und Kalihydrat erscheint es ihm nach



$$\left.\begin{array}{l}\dot{K}\ddot{S} + C^{2}H^{6}O\ddot{S} \\ \hline \dot{K}\dot{H} \ldots\ldots \\ C^{12}H^{12}O^{4} \ldots\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2\dot{K}\ddot{S} \\ 2HO \\ C^{14}H^{16}O^{4}\end{array}\right.$$

wirklich gelungen zu seyn, aus der Brenzcatechusäure das Guajacol in umgekehrter Art hervorzubringen.

Dieses Resultat ist wiederum für die Ansicht von v. Gorup-Besanez, dass das wahre Buchentheer-Kreosot ein Gemisch von *Guajacol* = $C^{14}H^{16}O^{4}$ und *Kreosol* = $C^{16}H^{20}O^{4}$ in variirenden Verhältnissen sey, ein so schöner Beleg, dass ihr die chemische Formulirung desselben von Frisch weichen muss, wiewohl die

von demselben beobachteten Reactionen und Producte von Kreosot eben so richtig als erklärlich erscheinen.

Analag dem Guajacol ist bekanntlich auch das Kreosol als ein homobrenzcatechusaures Methyloxyd = $C^2H^6O + C^{14}H^{14}O^3$ anzusehen, worin die Säure C^2H^4 mehr enthält, wie die Brenzcatechusäure, also mit dieser homolog ist.

Oleum Lithanthracis. Im *Steinkohlentheer* hat Berthelot (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. V, 367—377) ausser den darin schon bekannten Kohlenwasserstoffen noch folgende entdeckt, benannt und chemisch characterisirt:

Styrolen	=	$C^{16}H^{16}$	(flüssig)
Cymen	=	$C^{20}H^{28}$	(flüssig)
Naphtalinhydrür	=	$C^{20}H^{20}$	(flüssig)
Naphtalinhydrür	=	$C^{20}H^{24}$	(flüssig)
Fluoren	=	?	(fest)
Acenaphten	=	$C^{24}H^{20}$	(fest)
Acenaphtenhydrür	=	$C^{24}H^{24}$	(flüssig)
Anthracen	=	$C^{28}H^{20}$	(fest)
Anthracenhydrür	=	$C^{28}H^{28}$	(flüssig).

Das Speciellere über ihre Gewinnung aus dem Steinkohlen-Theer und über die Eigenschaften derselben muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

In einer neueren Abhandlung theilt Berthelot (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. VI, 247) die interessante Entdeckung mit, dass die bei hoher Temperatur entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe aus vorher erzeugten einfacheren Kohlenwasserstoffen durch polymerische Umformung und durch directe Vereinigung mit einander hervorgebracht werden. So weist er nach, wie durch geeignete Erhitzung aus 3 Atomen *Acetylen* (1 = C^4H^4) 1 Atom *Benzin* = $C^{12}H^{12}$ entsteht, wie ferner durch Vereinigung dieses Benzins mit Acetylen das *Styrolen* = $C^{16}H^{16}$, aus der des Styrolens mit Acetylen wiederum *Naphtalinhydrür* = $C^{20}H^{20}$ auftritt etc. etc.

Diese interessanten Nachweisungen, worüber das Specielle ebenfalls in der Abhandlung nachgelesen werden muss, führe ich hier an, weil sie uns eine Erklärung geben, wie der Steinkohlentheer eine noch immer nicht erschöpfte, eben so interessante wie wichtige Fundgrube von so zahlreichen Kohlenwasserstoffen hat auftreten können.

Paraffinum. Dem *Paraffin* sucht Bienert (Hager's Pharm. Centralhalle IX, 115) eine ausgedehntere Verwendung in der pharmaceutischen Praxis zu vindiciren, als es bis jetzt darin gefunden habe, namentlich anstatt des immer theurer werdenden Wachses und des Wallraths, insbesondere aber weil es nicht wie diese ranzig wird. Ist das Paraffin rein weiss und geruchlos, wie es z. B. von Gehe & Comp. in Dresden bezogen werden kann, so ist es zu den feinsten Präparaten anwendbar. Allerdings bereitet man damit hier und dort ein ganz vorzügliches Wachspapier, welches

das wahre Wachspapier in der Weisse und darin, dass es beim Aufbewahren keinen ranzigen Geruch bekommt, bei Weitem übertrifft. Zu Wachspapier kann auch das billige Cera japonica verwandt werden, aber dasselbe wird ebenfalls ranzig, so dass es nur zu Handverkaufs-Gegenständen zu gebrauchen ist. Weiter scheint die Verwendung des Paraffins noch nicht gekommen zu seyn, während dasselbe sich doch so vorzüglich gut zu Salben und Ceraten eignet, vielleicht auch zu Pflastern, worüber Bienert demnächst weitere Erfahrungen sammeln und mittheilen will. In seinem Verhalten steht das Paraffin näher dem Wallrath, wie dem Wachs, aber für beide kann es ungefähr in denselben Verhältnissen zu Mischungen angewandt werden, welche die Vorschriften dazu von Wachs und von Wallrath fordern, und gibt Bienert die folgenden 4 Beispiele für eine solche zweckmässige Anwendung:

Vehikel zu Unguentum Zinci: dazu schmilzt man 1 Theil Paraffin mit 4 Theilen Schweineschmalz zusammen.

Vehikel zu Unguentum pomadinum: dazu wird 1 Th. Paraffin mit 5 bis 6 Th. Schweineschmalz zusammengeschmolzen.

Ceratum labiale wird nach folgender Vorschrift sehr schön erhalten:

R.	Paraffini	P. 1 .
	Sebi taurini	P. 4
	Ol. provincialis s. Amygdal	P. 3—3½
	Mixturae odoriferae	q. v.
	Rad. Alcannae	q. s.

Pomatium glaciale wird nach folgendem Recept sehr schön erhalten:

R.	Paraffini	P. 1
	Ol. Ricini s. procincialis	P. 6
	Mixturae odoriferae	q. v.

Zu *Unguentum rosatum* und *Unguentum Cetacei* verwendet man vom Paraffin eben so viel, wie nach den Vorschriften von Wachs oder Wallrath. Für Unguentum cereum glaubt Bienert dagegen das Wachs beibehalten zu sollen, wiewohl sich auch dazu eine gute Mischung mit Paraffin ermittteln lassen dürfte.

Bienert glaubt nicht, dass das Paraffin zu solchen eben so schönen als billigen Mischungen einen Platz in den Pharmacopoeen finden werde, und beschränkt er bis dahin, wo solches einmal erfolgen könnte, seine Empfehlungen des Paraffins nur auf Handverkaufs-Artikel.

In Folge der mehrseitigen Empfehlungen des *Paraffins* zu verschiedenen Endzwecken (Jahresb. für 1862 S. 100 und 194) hatte man angefangen, dasselbe zu Oelbädern zu verwenden, aber auch bald wieder verlassen, weil man gefunden zu haben angab, dass es sich durch die öftere Erhitzung bald in eine dicke, bräunliche und nicht mehr anwendbare Masse verwandele. Bolley (Journ. für pract. Chemie XIII, 479) hat nun diese Erfahrungen mit einem echten, reinen und bei + 53° schmelzenden Paraffin von Weissenfels geprüft und richtig befunden, jedoch nur dann,

wenn dasselbe in Berührung mit der Luft den Erhitzungen ausgesetzt wird, aus der es dann Sauertoff aufnimmt und damit jene Veränderung erfährt, dagegen nicht, wenn man es bei den Erhitzungen von der Luft abschlieest.

Bei dieser Gelegenheit hat Bolley das Paraffin auf mehrere andere Verhältnisse geprüft und dabei auch Anderer Angaben bestätigt, dass es gewöhnlich ein wechselndes Gemenge von mehreren festen Kohlenwasserstoffen ist, worüber das Weitere in der Abhandlung nachgelesen werden muss.

Resinaé. Harze.

Resina Jalapae. Drei Proben *Jalapenharz* des englischen Handels sind von Evans (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 223) auf ihren Gehalt an 1) in Aether unlöslichem Harz (Convulvulin), 2) in Aether löslichem Harz und 3) an in Wasser löslichen Materien untersucht worden mit folgenden Resultaten:

	No. 1	No. 2	No. 3
In Aether unlösliches Harz	8,26 —	3,08 —	37,51
In Aether lösliches Harz	86,66 —	93,82 —	44,37
In Wasser lösliche Materien	5,08 —	3,10 —	18,12

Die im Wasser löslichen Antheile betreffen bekanntlich im Wesentlichen Zucker etc. Die beiden ersten Proben rühren entschieden von der Vera Cruz-Jalape her, die No. 3 aber offenbar von der unzulässigen Tampico-Jalape (Vergl. S. 66).

e. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

I. Chartae medicatae.

Charta sinapinata. Das *Senfpapier* von Rigollot (Jahresb. für 1867, S. 30) scheint die Anerkennung und Anwendung als Reizmittel anstatt des gewöhnlichen Senfpflasters, welche es gewiss im hohen Grade verdient, schon in soweit gefunden zu haben, dass Lind (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 25) in Frankfurt dasselbe bereits in grossem Maasstabe fabricirt. Inzwischen hat derselbe in die Herstellung desselben einige Abänderungen eingeführt. Nämlich statt den feingestossenen Senf durch Pressen von fettem Oel zu befreien, digerirt er das feine Senfpulver in einem verschlossenen Gefäss 1 bis 2 Stunden lang mit der gleichen Gewichtsmenge Benzin und presst dieses dann scharf wieder aus, um es dann ohne Weiteres noch 1 oder 2 Mal zum Ausziehen des fetten Oels aus neuem Senfpulver in gleicher Weise anzuwenden, und es ist klar, was aber Lind nicht anführt, dass man den ausgepressten Benzin-Auszug schliesslich durch einfache Destillation in technisch verwendbares fettes Oel und in zu neuen Extractionen brauchbares Benzin theilen kann. Die durch scharfes Abpressen

von der Benzinlösung erhaltene Senfmasse wird fein gerieben und gesiebt.

Zum Befestigen überzieht Lind dann gut geleimtes Papier mit einer Lösung von 1/2 Theil Colophonium und 1 Theil fein zerschnittenem Caoutchouc in 30 Theilen Benzin zu einer dicken gleichmässigen Schicht, übersiebt diese wiederum sofort gleichmässig mit dem Senfpulver, und ebnet die Oberfläche mit einer Holzwalze, wie man sie zur Bereitung von Pastillen benutzt, nachdem ringsum das Papierstück mit dünnen Leisten belegt ist, und hängt zum Trocknen auf. Die völlige Glättung der Oberfläche wird endlich mit einer Metallwalze hervorgebracht.

Lind bemerkt selbst, dass in dieser Mittheilung nur die Entölung des Senfpulvers als neu erscheine, dass aber auch die Bereitung einer zweckmässigen Cautchouclösung und die genauere Operationsweise den Collegen angenehm seyn werde, welche sich mit der Bereitung dieses Senfpapiers selbst beschäftigen wollten, welches in Frankfurt und Umgegend bereits eine ausgedehnte Anwendung gefunden habe.

Hager hat die Entölung des Senfpulvers mit Benzin geprüft, findet aber das Abpressen des Oels in einer guten Presse öconomischer und bequemer (aber warum will man nicht das so schöne entölte *Sareptaer Senfmehl* — Jahresb. für 1862 S. 73 — anwenden?), und hält es Derselbe überhaupt nur zweckmässig, entöltes Senfpulver anzuwenden, zumal es sich in Gestalt von Presskuchen lange gut erhalte, indem es nach dem Durchfeuchten mit Wasser rascher wirke, wie ölhaltiges Pulver (weil bekanntlich das fette Oel die Erzeugung von Senföl aus myronsaurem Kali sehr verzögert.

Das Senfpapier wird aber auch schon von mehreren Anderen fabricirt und öffentlich feilgeboten, namentlich von Apotheker Rueff in Frankfurt, über dessen im Grossen für den Handel präparirtes Papier von Buchner (N. Repert. XVII, 182) einige Mittheilungen gemacht werden, ohne aber die Vorschrift zur Bereitung desselben weiter vorzulegen, als dass ein durch Pressen vom fetten Oel befreites Senfpulver dazu verwandt wird. Dieses Papier ist von dem von Rigollot etwas verschieden, aber sehr schön verfertigt, sehr wirksam, und soll es seine Wirkung beim Aufbewahren nicht verlieren. Zum Verkauf werden grössere Streifen davon über einander gerollt und diese Rollen in steife Papierkapseln eingeschlossen. Für den Gebrauch wird davon ein beliebig grosses Stück abgeschnitten, einige Secunden in lauwarmes Wasser getaucht, dann auf die Haut gelegt, sanft angedrückt und mit einer Binde befestigt.

Schmieden (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 501) hat sich ebenfalls mit der Herstellung dieses Senfpapiers beschäftigt und gefunden, dass man es nach der von Hager mitgetheilten Vorschrift des Erfinders nicht darzustellen vermag, und dass der Letztere daher wahrscheinlich mit Absicht etwas Wesentliches zum Gelingen verschwiegen habe; weder durch Ueberstreichen von geleimtem Papier mit der Caoutchouclösung und Uebersieben mit

Senfpulver, noch durch nachheriges Walzen liess sich ein brauchbares Präparat erzielen. Schmieden hat ferner gefunden, dass ein nicht durch Pressen von fettem Oel befreites Senfpulver hierzu nicht verwandt werden kann, weil es mit der Caoutchouclösung auf das Papier gebracht nach dem Trocknen keine zusammenhängende und an dem Papier haftende Masse liefert, so wie auch, dass Schwefelkohlenstoff den wirksamen Bestandtheil des Senfes nicht vernichtet, und endlich, dass man auf folgende Weise ein dem Rigollot'schen Papier völlig ähnliches Präparat herstellen kann:

Man bereitet eine Lösung von Caoutchouc in Schwefelkohlenstoff, die so dick ist etwa wie Collodium, vermischt sie in einem Mörser mit entöltem Senfpulver (Schmieden verwendet dazu das schöne Sareptaer Senfmehl — Jahresb. für 1862 S. 73) bis zu einem nicht zu dicken Brei und streicht diesen auf Löschpapier gleichförmig aus. Wegen der Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs müssen die letzteren Operationen rasch ausgeführt werden.

Einen anderen sehr sinnreichen, aber gewiss eben so kostbaren Vorschlag zur Herstellung eines bequem anwendbaren und kräftig wirkenden Senfpapiers hat Lebaigne (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 325) gemacht:

Man soll nämlich ein Stück Papier oder auch feines Gewebe mit einer Lösung von *Myrosin* tränken, und ein anderes eben so grosses Stück Papier oder Gewebe mit der Lösung von *myronsaurem Kali* durchfeuchten, beide trocknen und für den Gebrauch aufbewahren, wobei sie sich nicht verändern. Will man Gebrauch davon machen, so schneidet man von beiden Papierarten gleich grosse Stüche, legt sie auf einander, durchfeuchtet sie mit Wasser und legt sie auf die Haut. Durch dieses Durchfeuchten gelangt das Myrosin in dem einen Papier und das myronsaure Kali in dem andern Papier in Lösung, ihre Lösungen gelangen zu einander, durch die Wechselwirkung derselben erzeugt sich in bekannter Weise das Senföl, und man erzielt dadurch eine eben so rasche und kräftige als sichere Wirkung.

(Bekanntlich hat es seine grossen Schwierigkeiten, sowohl Myrosin als auch myronsaures Kali im richtigen Zustande herzustellen, und dürften gerade diese Schwierigkeiten und die dadurch bedingten Kosten der sonst gewiss sehr zweckmässigen Verwendung dieser beiden Körper noch wohl etwas im Wege stehen).

Röstel in Landsbejg an der Warthe verfertigt ein Senfpapier, was von Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXX, 247) bestens empfohlen wird.

Charta cerata. Nachdem bekanntlich die Herstellung der meisten Artikel, welche nur eine rein mechanische Geschicklichkeit erheischen, wie z. B. Pulverkapseln, Papierbeutel, Tuten, Schachteln, Zuckergebäcke, Chocolade, Räucherkerzen etc., sehr allgemein fast ganz aus der pharmaceutischen Praxis emancipirt worden, indem man sie eben so nett als billig fabricirt aus allmälig entstan-

denen Fabriken bezieht, haben sich neuerdings, wie den Apothekern schon bekannt seyn wird, auch einige Werkstätten entwickelt, welche Wachspapier fabriciren und in die Apotheken einzuführen sich bestreben, z. B. eine von Schäfer (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 159 und 317). Dass aber nicht alle solche Fabrikproducte immer gut und zulässig sind, lehrt eine Prüfung dieser Wachspapiere aus verschiedenen Quellen von Hager (Centralhalle IX, 22). Nur das Papier aus der Fabrik von F. Grimm in Dresden zeigte sich nämlich so stabil, dass es beim Aufbewahren keinen ranzigen Geruch annahm (also wohl mit wahrem Wachs bereitet worden war), während alle anderen bald ranzig riechend wurden (also wahrscheinlich mit irgend einem anderen harten Fett fabricirt worden waren). Ein so ranzig riechendes Wachspapier hat nun zwar für an sich schon ranzig riechende Salben etc. keine grosse Bedeutung, aber für geruchlose Salben, für Pulverkapseln, Latwergen etc. um so viel mehr, dass den Apothekern eine besondere Aufmerksamkeit auf käufliches Wachspapier zu empfehlen ist, und den aus der Anwendung eines billigeren und schlechteren Fetts resultirenden Profit könnte sich der Apotheker für gewisse Fälle selbst machen.

Wenn aber Hager die Befreiung der pharmaceutischen Praxis von solchen rein empirischen Arbeiten mit „Gott sey Dank" begrüsst, so kann ich ihm darin nicht für alle Fälle beipflichten. Auch bei Verwendung reeller Substanzen liegt bei mehreren Gegenständen in der Selbst-Fabrikation immer ein, wenn auch nur geringer Gewinn, der für kleine Apotheken eben so beachtenswerth ist, wie für grosse Geschäfte keine Bedeutung hat. Ausserdem gilt hier auch wohl das alte Sprichwort: wer von der Pike auf gedient hat, wird der beste Vorstand seines Geschäfts, und kann gewiss nicht geläugnet werden, dass bei vielen solcher sogenannten Lehrlings-Arbeiten eine manipuelle Geschicklichkeit erlangt wird, welche bei wissenschaftlichen Operationen sehr vortheilhaft verwerthet werden kann, in welcher Beziehung es nur gar zu sehr zu bedauern ist, dass man auch die Selbstbereitung von Präparaten, nachdem sie die neueren Pharmacopoeen bis zu einem bestimmten Grade nicht mehr fordern, immer mehr und selbst bei solchen Präparaten, deren richtige Beschaffenheit und Güte nicht sicher ermittelt werden kann, fallen lässt und sich dadurch in gleichem Grade zu einem blossen Dispensator von eingekauften Mitteln herabwürdigt.

Dem Wachspapier von F. Grimm in Dresden hält auch Buchner (dessen N. Repert. XVII, 183) eine empfehlende Lobrede. In Folge der Fabrikation im Grossen konnte dasselbe nicht allein vorzüglich schön, sondern auch möglichst billig erzielt werden, so dass es nun auch zu verschiedenen Zwecken benutzt werden kann, wozu es früher zu theuer kam, namentlich anstatt Stanniol etc. zum Ueberbinden von Büchsen etc., zum Einschlagen der Chocolade, Seifen, Cosmetica, Vanille, Opium, Campher, Gummiharzen, Pflanzensäuren etc. etc., überhaupt und mit Erfolg zu allen

den Zwecken, wozu jene Firma dasselbe empfohlen hat, und zwar in den verschiedenen Arten, wie sie sich am besten dazu eignen, und wie sie den Apothekern durch öffentliche Angebote längst nicht mehr unbekannt seyn werden.

2. Electuaria. Latwergen.

Electuarium e Senna. Um diese Latwerge lange Zeit gegen Gährung zu schützen, soll man nach Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 67) das Sennesblätterpulver mit dem Wasser erst längere Zeit kochen oder infundiren, ehe Zucker, Pulpa und Coriander damit vermischt werden.

3. Emplastra. Pflaster.

Emplastrum adhaesivum extensum. Zu einem guten *Heftpflaster* theilt Hager (Centralhalle VIII, 454) nach Bienert die folgende Vorschrift mit:

R. Dammari	P. 18
Emplastri Plumbi simpl.	P. 24
Olei Ricini	P. 2
Terebinthinae commun.	P. 1

Liquando coquendoque fiat massa homogenea, cui addantur
Emplastri Cerussae P. 12 vel 13
Colliquatione peracta massa l. a. supra textile gossypinum tenue parcius extendatur.
Sparadrapum vetustum et non amplius satis agglutinans atterendo Oleo terebinthinae vel Benzino reparatur.

Ueber diese Vorschrift spricht sich Hager (Centralhalle IX, 91) nun dahin aus, dass das nach derselben bereitete Pflaster zufolge seiner Erfahrungen den Anforderungen so vorzüglich gut entspreche, um mit einigen Abänderungen nichts mehr zu wünschen übrig zu lassen, weil man verlangen könne 1) dass das Pflaster die erforderliche Klebkraft besitze, 2) dass es beim Aufstreichen den Shirting gleichmässig decke und keine helle und dunkle Stellen hervortreten lasse, 3) dass es nach dem Aufstreichen beim Liegen nicht bis zum Rissigwerden und Abspringen erhärte, 4) dass die damit überstrichenen Shirtingstreifen beim Uebereinanderrollen ohne Zwischenlage nicht zusammenkleben, 5) dass es sich wieder abnehmen lasse, ohne anhaftende Pflastermasse auf der Haut zurückzulassen, und 6) dass es auf der Haut keinen erheblichen Reiz hervorbringe, und er führt dann die Ingredienzien vor, durch deren Vereinigung mit dem, bekanntlich immer als Corpus dienenden, tadelfreien Bleiglättpflaster jene Ansprüche erreicht werden können. Die Klebkraft wird durch *Harze* erzielt und gewöhnlich durch Fichtenharze, die sich aber wegen ihrer ungleichen Beschaffenheit so wenig dazu eignen, dass Terebinthina cocta, Colo-

phonium und dunkle Resina Pini nie ein gutes Heftpflaster geben, dagegen um so besser, je grösser der Gehalt an Sylvinsäure darin. Wesentlich ist es daher, das Fichtenharz in so weit wie möglich durch andere Harze, als Dammar, Elemi etc. zu ersetzen. Durch *Bleiweisspflaster* kann der zweiten, durch *Ricinusöl* und *gelbes Wachs* der dritten und fünften und durch *Dammar* und *Wachs* der vierten Anforderung entsprochen werden, wenn man sie in geeigneten Quantitäten incorporirt, namentlich von dem Elemi keine so grosse Menge, dass die reizende Wirkung desselben auf der Haut nicht durch die beiden Bleipflaster hinreichend gemildert werden könnte. Eine besondere Rolle scheint auch die in dem Pflaster enthaltende Menge von Wasser zu spielen und diese die früheren Erfahrungen zu erklären, dass ein frisch und vorsichtig zusammengeschmolzenes Gemisch von Bleipflaster und Fichtenharz nicht recht kleben wollte, aber wohl nach längerem Liegen, wobei es Wasser abgab, oder nach längerem und stärkerem Schmelzen, wobei es zuviel oder alles Wasser verlor und dann frisch wohl klebte, aber dann beim Aufbewahren immer weniger. Das Rechte zu treffen war mithin schwierig uud mehr Sache des Zufalls. Zu einem Pflaster, welches allen Anforderungen entspricht, gibt nun Hager zum Schluss die folgende erprobte Vorschrift:

R. Dammari electi contusi P. 25
Terebinthinae laricinae P. 10
Olei Ricini P. 5
Modico calore liquatis commixtisque adde
Cerae flavae colatae P. 10
et agita, donec cera delicuerit. Quo facto liquamini calido sensim inter agitationem immisce
Emplastri Cerussae P. 20
„ Plumbi simpl. vetusti P. 30
Resinae Pini colatae P. 2
Elemi Yucutanensis P. 10
antea modico calore colliquatas atque calidas, ut fiat massa perfecte homogenea.

Für die wärmere Sommerzeit wendet man entweder 1 bis 1½ Theil Ricinusöl weniger oder 2 Theile Wachs mehr an, das letztere auch, wenn das Elemi noch zu weich ist.

Emplastrum adhaesivum fuscum s. bavaricum. (Emplastrum leodinense. Emplastrum domus misericordiae. Emplâtre de Bavière.) Diese Namen betreffen ein Heftpflaster, wofür die belgische Pharmacopoe eine Vorschrift gibt, und welches in Belgien, Holland, Luxemburg etc. sehr geschätzt wird, weshalb die „Bunzl. pharmac. Zeitung 1868 No. 19" zur Verbreitung desselben die Vorschrift dazu aufgenommen hat, und Hager (Centralhalle IX, 91) dieselbe in folgender Gestalt wiedergibt:

R. Minii praeparati P. 336
Sebi ovilli P. 52
Olei olivarum P. 410
Inter agitationem calore ignis aperti coquantur, donec

miscela colorem subfuscum induere inceperit et emplastri ductilis consistentiam acquisiverit. Tum ab igne remove et adde

Cerae flavae	P.	38
Resinae Pini depuratae	P.	52
Terebinthinae venetae	P.	112

Die Bunzlauer Zeitung erinnert dabei auch an die Vorschrift zu einem ähnlichen und in früherer Zeit gebräuchlichen Heftpflaster, welches in folgender Art erhalten wird:

Man erhitzt 44 Theile reines Olivenöl gelinde, bringt allmälig und unter starkem Umrühren 12 Theile gesiebte Mennige hinein, nimmt beim ersten schwachen Aufschäumen vom Feuer, setzt noch 24 Theile gesiebter Mennige unter starkem Umrühren hinzu, welche sich ohne weiteres Erhitzen auflösen, vereinigt mit der Masse eine für sich zusammengeschmolzene Mischung von $3^3/_4$ Theilen Colophonium, 2 Theilen burgundischem Pech, 4 Theilen Hammeltalg und 4 Theilen Wachs, darauf endlich noch 12 Theile venetianischen Terpenthin, colirt und malaxirt lange und sorgfältig. — Das Pflaster ist röthlich braunschwarz.

Emplastrum adhaesivum Ph. rossicae 1866. Wird nach einer Vorschrift von Kraft einfach auf die Weise herzustellen verlangt, dass man 16 Theile gepulverten Dammar mit 5 Theilen (im Sommer mit etwas weniger) Olivenöl in gelinder Wärme zusammen schmilzt. Ein Ungenannter (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 139) bemerkt nach eigenen Erfahrungen dazu, dass diese Mischung zu weich und schmierig sey, und sieht er daher nicht ein, warum die russische Pharmacopoe gerade diese Vorschrift aufgenommen habe und nicht die jedenfalls glücklichere, wonach das Heftpflaster in Petersburg schon seit 25 Jahren bereitet werde, welches sich daselbst schon ein gewisses Renommée erworben habe, in Folge dessen er es

Emplastrum adhaesivum petersburgianum nennt und die Vorschrift dazu veröffentlicht:

R.	Resinae Dammarae	P.	12
	Cerae albae	P.	2
	Olei provincialis	P.	3
	Terebinth. laricin.	P.	1

M. l. a. et cola in ollam.

Der Dammar dazu muss fein gepulvert und dann ausgebreitet 24 Stunden lang einer Temperatur von 30 bis 40° ausgesetzt gewesen (also völlig ausgetrocknet) seyn.

Dieses Pflaster kann je nach dem Verbrauch vorräthig gestrichen und über ausgespannte Schnüre dem Tageslichte zugewandt aufgehangen werden, wodurch es eine hellere Farbe und eine trockne Oberfläche bekommt, so dass es beim Dispensiren locker zusammengerollt abgegeben werden kann.

In Folge dieser Verhandlungen erinnert Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXXIV, 217) an seine schon vor 25 Jahren für das Heftpflaster empfohlene Vorschrift (Jahresb. für 1843, S. 333),

welche in der Vereinigung von 7 Theilen Bleipflaster mit 1 Theil Dammarharz besteht, weil sie ein von vielen Seiten bewährt gefundenes und anerkanntes Pflaster gebe, welches eine schöne Aussenseite habe, die Haut nicht reize, gut und anhaltend klebe.

Wesentlich ist es, dazu ein *altes* Bleipflaster anzuwenden oder da, wo ein solches nicht zu Gebote steht, ein frischeres so lange eben geschmolzen zu erhalten, bis es durchscheinend geworden ist und dadurch eine völlige Entwässerung zu erkennen gibt. Eine zu hohe Temperatur dabei ist sehr nachtheilig, weil es dadurch zu dunkel gefärbt wird, ohne entwässert zu werden, und weil es dann nach der Preuss. Pharmacopoe mit $^1/_4$ Burgundischen Harz zusammengeschmolzen ein dunkles Pflaster gibt, was frisch zwar, so zu sagen, eine unangenehme, aber keine nachhaltige Klebkraft zeige.

Das Dammarharz dazu muss in ausgelesenen reinen Stücken gewählt, gröblich gepulvert und in gelinder Wärme vorsichtig geschmolzen erhalten werden, bis es nicht mehr schäumt, ehe man es dem entwässerten und flüssig gemachten Bleipflaster zusetzt und damit l. a. verarbeitet. Das Product hat dann die oben erwähnten guten Eigenschaften, lässt sich auch gut mit der Maschine streichen, und macht man dabei die Pflastermasse nur breiartig flüssig, das Wasser dagegen recht heiss, so bekommt die Oberfläche einen schönen und bleibenden Glanz, wenn man es sogleich an einen kalten Ort bringt. Im Tageslichte bleicht es nach und nach, verliert aber dabei seine Klebkraft nicht.

Hirschberg hat ferner gefunden dass, wenn man eine Lösung von Oelseife mit Bleizucker fällt und den gut ausgewaschenen Niederschlag bei sehr gelinder Wärme entwässert, ein Pflaster erhalten wird, was schon ohne Harzzusatz gut klebt und ein gutes Ansehen hat, welches aber nicht lange klebend bleibt, dass ihm jedoch auch diese Eigenschaft ertheilt werden kann, wenn man der Seifenlösung den entsprechenden Harzzusatz mache.

Emplastrum adhaesivum Ph. Germaniae. Nach dieser Pharmacopoe soll das Heftpflaster auf die Weise hergestellt werden, dass man 6 Theile Bleiglättpflaster und 1 Theil Colophonium zusammenschmilzt, bis die Masse einem Oel ähnlich ruhig fliesst und eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 68) hat gefunden, dass es nach dem Streichen eine vorzügliche Klebkraft behält, wenn man der Masse noch $^1/_{20}$ Schweineschmalz und $^1/_6$ Ceratum Saponis (l. a. bereitet aus 20 Theilen Bleizucker, 16 Theilen Wasser, 16 Theilen Sapo domesticus, 10 Theilen gelben Wachs und 20 Theilen Olivenöl) incorporirt.

Bei der Unzahl von verschiedenen Vorschriften zu Heftpflaster wird immer die Frage entstehen, ob man Mischungen dazu, welche zweckmässiger befunden werden, wie die gesetzlichen nach den Pharmacopoeen, auch ohne Weiteres dispensiren dürfe? Ohne Rücksprache mit den Aerzten gewiss nicht! Aber diese werden sicher wählen, was sich denselben in der Praxis am besten be-

währt, und Revisoren werden dann doch wohl immer eine nach der gesetzlichen Vorschrift bereitete Portion noch daneben fordern müssen. (Vgl. endlich weiter unten „Sparadrapum gelatinosum“.)

Emplastrum ad Clavos pedum. Ein sehr nützliches *Hühneraugenpflaster* wird nach Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 66) erhalten, wenn man eine vom Hutmacher aus zarten Haaren fabricirte 4 Millimeter dicke Filzplatte mit einer Lösung von 1 Theil Leim und 1 Theil Gummi in 4 Theilen Wasser bestreicht, trocknet und runde Pflästerchen daraus herstellt, in deren Mitte wiederum noch ein etwa 8 Millimeter im Durchmesser haltendes Loch ausgeschnitten wird. Die runden Pflästerchen können mit einem etwa 24 Millimeter im Durchmesser haltenden Haueisen, wie solche Schützen für ihre Büchsenpflaster gebrauchen, ausgeschlagen werden. Zur Anwendung wird die Gummi-Leimschicht mit Wasser angefeuchtet und das Pflaster so aufgelegt, dass das mittlere Loch auf das vorher abgeschnittene Hühnerauge gerichtet ist. Das Hühnerauge stirbt dann ab. Stellt sich nach einigen Tagen wieder Schmerz ein, so vertauscht man das alte, zu stark zusammengedrückte Pflaster gegen ein neues. 12 Stück solcher Pflästerchen kosten etwa 1 Ngr.

4. Extracta. Extracte.

Verbesserungen der Extracte durch Glycerin. Perron (Journ. de Pharmac. et de Chim. 4 Ser. VII, 341) hat gefunden, dass man durch einen geringen und für die Anwendung keinen Nachtheil habenden Zusatz von Glycerin zu den Extracten mehrere wohl bekannte Uebelstände derselben sehr einfach abstellen kann. So ist es bekannt, dass mehrere Extracte, namentlich solche, welche sehr hygroscopisch sind und wenig gebraucht werden, zur Trockne abgedunstet werden müssen, um sie gegen Verderben zu schützen, worauf sie aber auch wieder leicht Feuchtigkeit anziehen, und in Folge welcher sich in der Extractmasse die Bestandtheile, wie namentlich bei den Chinaextracten, so von einander trennen, dass sich das Extract nicht mehr klar wieder in Wasser löst. Diese Uebelstände werden beseitigt, wenn man der Extractbrühe beim Verdunsten vor dem Dickwerden etwas Glycerin zufügt und dann nur bis zu einer leicht handhablichen steifen Extractconsistenz verdunstet. Es soll dazu sehr wenig Glycerin erforderlich seyn, das Extract sich gut conserviren, weil das Glycerin darin das Wasser verdrängt und ersetzt hat, und eben dadurch soll auch die Separation von nicht in Wasser wieder löslichen Bestandtheilen verhindert werden. Perron glaubt auch, dass harzhaltige Extrate in ihrer Masse das Harz nicht unlöslich aussondern würden, wenn man sie mit einem Zusatz von Glycerin bereiten würde, worüber er weitere Erfahrungen entscheiden lassen will.

Dieser Vorschlag erscheint aller Beachtung und Nachprüfung wohl werth zu seyn.

Extracta vacuo parata. In den Jahresberichten für 1849 S. 177 und für 1853, S. 146, hatte ich Gelegenheit, einen von Grandval erfundenen und von Soubeiran & Gobley noch verbesserten Apparat nachzuweisen und zu beschreiben, um Extract-Flüssigkeiten beim völligen Ausschluss der Luft zu verdunsten. Vom theoretischen Standpunkte ist die Zweckmässigkeit einer solchen Verdunstung niemals beanstandet worden, weil man ja nur folgern konnte, dass die Luft dabei keine Veränderung der wirksamen Bestandtheile hervorrufen könne, auch sind die von Grandval mit seinem Apparate hergestellten Extracte in Frankreich häufig genug angewandt und anerkannt worden, aber gründliche chemische und pharmacologische Versuche über die Zweckmässigkeit in der Herstellung der Extractflüssigkeiten dazu von Grandval und über den Grad der Wirksamkeit, um Aerzten wegen der Dosen die nöthige Sicherheit zu gewähren, lagen darüber bis jetzt nur erst unzureichend vor, und war es daher Schroff (Zeitschrift des allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins VI, 99) sehr erwünscht, durch Prof. Schrötter 15 verschiedene von Grandval selbst nach seiner Methode bereitete Extracte zu erhalten (3 *Saft-Extracte* aus Belladonna, Mercurialis und Klatschrosen; 6 *Wasser-Extracte* aus Rhabarber, Gentiana, Saponaria, Süssholz, Ratanhia und rothen Rosen; 5 *Alkohol-Extracte* aus Digitalisblättern, Pomeranzenschalen, rother China, gelber China und brauner China, und endlich ein Extract aus Ochsengalle), um darüber verschiedene Mittheilungen machen und einige dieser Extracte einer gründlichen pharmacologischen Prüfung unterziehen zu können.

Grandval verfolgt bei der Bereitung seiner Präparate den Grundsatz, dass alle Extracte trocken und in 4 oder wenig mehr Theilen Wasser leicht und ganz klar löslich seyn müssten, stellt dem entsprechend dazu auch die im Vacuo zu verdunstenden Extractflüssigkeiten her, und besitzen auch die von ihm bereiteten Extracte nach Schroff meist völlig jene Eigenschaft, aber Derselbe bemerkt dazu ganz richtig, dass Grandval's Grundsatz sich wohl nur in den Fällen bewähren werde, wo nach seinem Verfahren auch alles Wirksame in die Extractflüssigkeit gelange, und dass dieses sicher nicht in allen Fällen angenommen werden könne. Dagegen fand Schroff den, den Grandval'schen Extracten gemachten Vorwurf, dass man sie ohne Anziehen von Feuchtigkeit und ohne das dadurch bedingte Verderben nicht aufbewahren könne, unbegründet, indem sich die erhaltenen Extracte gut conservirten, wenn nur für einen guten Verschluss gesorgt wurde. Von den einzelnen Extracten gibt Schroff folgende Attribute an:

Extractum e succo foliorum Belladonnae bildete kleinere und grössere, leichte, auf der Oberfläche glänzend braune und schwach säuerlich-salzig schmeckende Schollen. In der braunen Lösung

derselben mit 4 Theilen und mehr Wasser schwammen kleine grünliche Partikelchen.

Extractum e succo Mercurialis war dunkelbraun, glänzend, schmeckte etwas scharf und gab mit Wasser eine klare, bräunlich-gelbe und neutrale Lösung.

Extractum e succo florum Papaveris rubri bestand aus dunkelbraunen, glänzenden Partikelchen, welche eine dunkel purpurrothe, klare, schwach widerlich-säuerlich schmeckende und sauer reagirende Lösung gaben.

Extractum Rhei aquosum bildete hellgelbbraune glänzende und stark nach Rhabarber riechende Schuppen, welche mit Wasser eine klare, goldgelbe, neutrale und nur schwach nach Rhabarber schmeckende Lösung gaben.

Extractum Gentianae aquosum bestand aus gelbbraunen, glänzenden Schollen, welche mit Wasser eine klare, gelbe und sehr intensiv nach Gentiana bitter schmeckende Lösung gaben.

Extractum Saponariae aquosum stellte weissgelbliche, glänzende, sehr lockere Schollen dar, welche mit Wasser eine klare, schaumige, neutrale und geschmacklose Lösung lieferten.

Extractum Liquiritiae aquosum bildete hellbraune, glänzende Schuppen, die mit Wasser eine gelbe, klare und schwach sauer reagirende Lösung gaben, welche den rein süssen, aber nicht auch kratzenden Geschmack des Süssholzes besass.

Extractum Ratanhae aquosum bestand aus sehr glänzenden, rothbraunen Schuppen, welche mit Wasser eine rothbraune, klare, schwach sauer reagirende, sehr adstringirend schmeckende Lösung gaben.

Extractum florum Rosarum rubrarum stellte schön carminrothe Massen dar, die mit Wasser eine klare, prächtig dunkel und fast carminrothe, sauer reagirende und fast geschmacklose Lösung lieferten.

Extractum corticum Aurantiorum spirituosum bildete gelbe und glänzende Plättchen und Schollen, die mit Wasser eine klare, gelbe und intensiv bitter schmeckende Lösung gaben.

Extractum foliorum Digitalis spirituosum stellte grössere und kleinere, compacte, grünlichbraune, meist glanzlose Massen dar, welche mit Wasser eine bräunlichgrüne, sehr bitter schmeckende, sauer reagirende und trübe Lösung gaben, woraus sich in der Ruhe kleine Partikelchen absetzten.

Extractum Chinae rubrae spirituosum bildete röthliche glänzende Schollen, welche mit Wasser eine klare, röthliche und rein bitter schmeckende Lösung gaben.

Extractum Chinae flavae (regiae?) *spirituosum* stellte röthlich gelbe, glänzende Stücke vor, die mit Wasser eine klare, hellgelbe, schwach sauer reagirende und säuerlich bitter schmeckende Lösung gaben.

Extractum Chinae fuscae spirituosum bildete röthlich gelbe, glänzende Massen, die mit Wasser eine klare, schwach gelbe, und

schwach sauer reagirende Lösung lieferten, die viel weniger bitter schmeckte, wie die der beiden vorhergehenden China-Extracte.

Extractum fellis Tauri war schmutzig gelbgrünlich, glänzend, gab mit Wasser eine gelbe, klare, schwach alkalisch reagirende und süsslich bitter schmeckende Lösung.

Aus den Attributen dieser Extracte folgt, dass dieselben jedenfalls mit vieler Sorgfalt bereitet worden waren, und dass Grandval seinen Grundsatz für Extracte bei denselben meist, aber noch nicht ganz vollkommen erreicht hat oder in der Praxis erschöpft, anderseits aber auch, dass Grandval die in seinem Apparate zu verdunstenden Extractflüssigkeiten in einer von gewöhnlichen Vorschriften abweichenden Art herstellt und dass bei dem Verdunsten mit den Bestandtheilen in denselben keine weitere auffallende Veränderung stattgefunden hat. Von dieser Seite verdient Grandval's Extractbereitung offenbar alle Anerkennung, aber von der anderen Seite musste nun noch durch chemische und pharmacologische Versuche constatirt werden, ob sie auch Producte liefert, die in Betreff ihrer Bestandtheile und in Folge derselben ihrer Wirksamkeit den nach gewöhnlichen Vorschriften bereiteten Extracten bereiteten entsprechend vorgezogen und allein oder auch nur theilweise eingeführt zu werden verdienen.

Einen Beitrag dazu hat nun Schroff durch gründliche pharmacologische Prüfung der beiden Extracte von der Digitalis und der Belladonna geliefert.

Das *Digitalisextract* bewährte sich dabei so glänzend, wie bereits S. 301 vorgelegt worden ist.

Das *Belladonnaextract* zeigte auf die Pupille im Auge eine so schwache Wirkung, dass es wenigstens als Mydriaticum nicht gebraucht werden kann, aber die nach gewöhnlichen Vorschriften aus frischen Belladonnablättern bereiteten Extracte zeigten diese Wirkung noch viel schwächer, während ein von Schroff aus der Belladonnawurzel hergestelltes Alkoholextract sich so wirksam zeigte, dass es als Mydriaticum im Nothfall wohl das Atropin und Hyoscyamin vertreten könnte. — Diese Versuche hat Schroff sehr ausführlich und vergleichend mit Atropin, Hyoscyamin und Bilsenextracten durchgeführt, ein specielleres Referat darüber gehört jedoch nicht hierher, und bemerken will ich nur, dass Schroff dabei seine früheren Angaben (Jahresb. für 1856 S. 28) über das Hyoscyamin wiederum bestätigt fand, dass nämlich dasselbe als Mydriaticum wesentliche Vorzüge vor dem Atropin besitzt.

Im Uebrigen fügt Schroff hinzu, dass *Bouchardat die Grandval'schen Extracte geprüft und dieselben an Wirksamkeit alle auf gewöhnlichen Wegen bereiteten Extracte übertreffend befunden habe, dass sie daher die in Frankreich erlangte Anerkennung wohl verdienten, und dass es nun wohl zu wünschen sei, sie in so weit, als sie sich zweckmässig gezeigt hätten, in unsere Pharmacopoeen und dadurch in die Praxis einzuführen, zumal man in neuester Zeit zum Verdunsten in Vacuo eben so zweckmässige und viel billigere Apparate erfunden habe, wie der von Grandval.

Extracta spirituosa. Wie schon S. 349 erwähnt worden, so können diese Extracte mit einem Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist bereitet werden, und hat Polak (Tijdschrift voor wetenschappelyke Pharmac. III, 358) Versuche darüber angestellt, ob die Verwendung desselben zulässig ist und, wenn nicht, ob sie an den Extracten nachher erkannt werden könnte.

Dabei hat es sich herausgestellt, dass jene Verwendung nur dann an den Extracten direct erkannt werden kann, wenn die Spiritus-Flüssigkeit nicht völlig wieder weggedunstet war, und zwar dann durch den eigenthümlichen Geruch des rohen Holzgeistes, aber nicht mehr, wenn kein Rest davon in dem Extract zurückgeblieben war, namentlich wenn man dasselbe am Ende nochmals mit etwas Aethyl-Alkohol vermischt und dann mit diesem jenen Rest wieder weggedunstet hatte.

Dabei entstand jedoch die Frage, ob überhaupt die Anwendung von einem Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist für diese Extracte zulässig sey oder nicht, nämlich ob die damit erzielten Extracte in Rücksicht auf ihre Bestandtheile auch dieselbe Beschaffenheit besitzen, und da hat Polak die Extracte von Sturmhut, Bilsen, Brechnüssen, Belladonna, Schierling und Sarsaparille vergleichend mit reinem und einen Methyl-Alkohol enthaltenden Weingeist unter gleichen Verhältnissen dargestellt und gefunden, dass die mit einem Holzgeist enthaltenden Weingeist bereiteten Extracte nicht unbedeutend mehr in Aether lösliche Bestandtheile enthalten, so dass der Aether von den Extracten 2 bis 7 Procent mehr auflösen kann, als von den mit reinem Weingeist bereiteten Extracten. Die Verwendung des Holzgeist enthaltenden Alkohols ist demnach für Extracte nicht zulässig.

Extractum Liquiritiae. Da sich bekanntlich die Abkochungen von Vegetabilien beim Verdunsten durch Bildung von Apothem immer dunkel färben und die erzielten Extracte dasselbe beim Auflösen in Wasser zurücklassen, und dieser Uebelstand ganz besonders beim Süssholzextract (Lakriz) auftritt, von den wirksamen Bestandtheilen somit viel verloren geht, so glaubte Rode (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVIII, 317), dass das

Elixir e succo Liquiritiae (El. pectorale) viel zweckmässiger mit einer Abkochung von der Süssholzwurzel herzustellen seyn werde, aber das damit bereitete Elixir bildete allmälig auch einen bedeutenden Absatz, den er als Glycyrrhizin betrachtet, welches durch seine Verbindung mit Ammoniak in der Lösung vorhanden sey, und dann entweder das nöthige Ammoniak verliere oder in eine unlösliche Modification übergehe. (Wahrscheinlich ist aber wohl nur die erstere Ansicht, theils durch das Einkochen, weshalb der Lakriz so grosse Mengen unlösliches Glycyrrhizin beigemischt enthält (Jahresb. für 1863 S. 181), und theils in Lösungen, wenn sich darin eine Säure bildet oder hinzukommt, die das Ammoniak bindet und das Glycyrrhizin niederschlägt (Jahresbericht für 1863 S. 103).

Indem Rode nun den Absatz als Glycyrrhizin betrachtet, tadelt er die Forderung einiger Pharmacopoeen, z. B. die der Ph. Norvegica, dass sie das Coliren dieses Elixirs vorschreiben (dieses Coliren ist aber von jeher nicht üblich gewesen und wird auch von den meisten Pharmacopoeen nicht verlangt (vergl. Jahresb. für 1864 S. 237).

Succus Liquiritiae depuratus liquidus. Das bekannte leichte Schimmeln dieses Extract-Liquidums soll nach Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 67) verhindert werden, wenn man das Gefäss damit an einen Ort, welcher oft betreten wird, augenfällig und ohne zu geniren, aufstellt und den Inhalt alle Tage 1 bis 2 Mal durchschüttelt. Dabei ist es nicht nöthig, die übliche Gewohnheit am Fenster zu sehen oder am Barometer zu rütteln aufzugeben.

Extractum Malti siccum. So will ich ein Präparat von Gerstenmalz nennen, welches Liebig (Buchn. N. Repert. XVII, 1) unter dem einfachen Namen *Malzextract* darstellen lehrt, weil es sich von den Präparaten, die wir gegenwärtig Malzextract nennen und als weiche oder halbflüssige Massen kennen, durch seine feste Form und Verschiedenheit in den Bestandtheilen nicht unwesentlich unterscheidet.

Die Bereitung geschieht nämlich auf die Weise, dass man z. B. 3 Pfund frisches geschrotenes Malz von Gerste mit Wasser zu einem Teig anmischt, diesen unter beständigem Umrühren mit so vielem heissen Wasser versetzt, dass die Masse eine Temperatur von 66° erreicht hat, dieselbe dann in derselben Temperatur 2 Stunden oder so lange digeriren lässt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Jod keine Reaction mehr gibt (die Stärke darin somit sich völlig in Zucker verwandelt hat), nun die Extractflüssigkeit durch einen Spitzbeutel ablaufen lässt, den Rückstand noch einige Male mit Wasser nachwäscht und das Colat auf einem Wasserbade bis zum dicken Teige verdunstet. Dieser Teig lässt sich dann noch warm auf einem mit Zuckerpulver bestreuten Brett zu flachen Kuchen auswalzen, welche beim Erkalten hart und brüchig werden.

Liebig erklärt dieses Präparat für den wahren und berühmten *Gerstenzucker* der früheren Zeit. — Allerdings ist das Präparat, welches wir schon seit vielen Jahren unter dem Namen *Saccharum hordeatum* kennen, allgemein nur ein bis zur Tafelconsistenz eingekochter, auch wohl mit Safran gelbgefärbter, und zu schmalen gedrehten Streifen geformter Rohrzucker, aber dieses ist nur eine allmälig sich geltend gemachte Unterschiebung, und wurde, wie wir aus alten Dispensatorien, Pharmacopoeen etc. ersehen können, der Gerstenzucker ursprünglich auf die Weise darzustellen gefordert, dass man z. B. 8 Unzen roher Gerste (nicht Gerstenmalz) mit 100 Unzen Wasser 1 Stunde lang kochen, die colirte Abkochung mit 16 Unzen Rohrzucker versetzen, damit zur Tafelconsistenz einkochen und die Masse dann eben so formen sollte,

wie gegenwärtig den blossen Rohrzucker. Eine Vorschrift, die mit der von Liebig übereinstimmt, habe ich nirgends finden können, und hat Liebig's Präparat als Heilmittel auch dieselbe und vielleicht noch bessere Bedeutung, wie der ursprünglich officinell gewesene Gerstenzucker, so ist es doch in den Bestandtheilen offenbar sehr verschieden. —

Liebig hatte sein Präparat schon seit mehreren Jahren in seinem Hause als Brustmittel für seine Familie bereiten lassen, und als Fehling jüngst bei ihm dasselbe kennen gelernt hatte, veranlasste er im Einverständniss mit Liebig den Pharmaceuten Löflund in Stuttgart, dasselbe zu bereiten und zum Gegenstand des Handels zu machen. Wiewohl aber das Präparat mit Zuckerpulver geschichtet sich an trocknen Orten (z. B. in München) sehr haltbar gezeigt hatte, so zog es an feuchten Orten (z. B. Stuttgart) allmälig Feuchtigkeit an und backte damit zu einer äusserst zähen Masse zusammen, in Folge dessen Löflund die Fabrikation desselben in der erwähnten Form bald wieder aufgab und die Abänderung darin traf, dass er den colirten Auszug nicht bis zum steifen und beim Erkalten hart werdenden Teig, sondern nur bis zur dicken Mellago-Consistenz verdunstet, um dieses halbflüssige Extract unter dem Namen

Extractum Malti Liebigii in den Handel zu setzen, und offenbar unterscheidet sich ein solches Präparat von dem Liebig'schen nur durch ein wenig Wasser mehr. Da nun aber Löflund nicht davon abstehen wollte, die Etiquetten mit dem Namen des Entdeckers zu versehen, so macht Liebig, um nicht in den Verdacht der Veranlassung und Unterstützung zu Geheimnissmitteln zu gerathen, die Geschichte und Entstehung des neuen Präparats so speciell bekannt, dass es von jeder Köchin leicht selbst hergestellt werden kann, wie sich solches in München bereits ausgebreitet hat. — Von diesem Mellago Malti fügt Liebig noch hinzu, dass er nicht bloss als Brustmittel sehr werthvoll sey, sondern auch zum Versüssen von Speisen (anstatt Melasse) sehr brauchbar wäre. Er enthalte ausser Zucker (Traubenzucker) auch noch eiweissartige Substanzen, einige Phosphate, und könne er überhaupt als eine verdunstete ungehopfte Bierwürze angesehen werden.

Auf diese Mittheilungen von Liebig lässt Löflund (Buchn. N. Repert. XVII, 180) eine Erklärung folgen, welche Liebig's Angaben als völlig richtig darstellt, also auch die, dass er, nachdem die feste Form sich nicht haltbar gezeigt hatte, zur Extractform übergegangen sey, und dass er Liebig als den Schöpfer des Präparats anerkennen und dessen Namen daher bei der Bezeichnung des Malzextracts gebrauchen müsse, ohne dabei eine unwürdige Absicht zu verfolgen.

In einer hinzugefügten Notiz verlangt Liebig aber doch ganz entschieden, dass das Extract fortan nicht mehr „Liebig's *Malzextract*“ genannt, sondern unter dem Namen „Löflund's *Malzextract*“ angeboten werde.

Schultz (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 16) offerirt zum Ankauf ein nach folgendem Verfahren im Vacuum verdunstetes Malzextract:

Auserlesenes, hellgedörrtes und grob geschrotenes Gerstenmalz wird mit der 6fachen Gewichtsmenge kalten Wassers angerührt, damit allmälig auf +50° erwärmt und in dieser Temperatur unter zeitweiligem Umrühren 1 Stunde lang erhalten, um dadurch alle in dem Malz noch vorhandene Stärke durch den Einfluss des Diastas in Dextrin und in Traubenzucker zu verwandeln, weshalb die Temperatur dabei nicht unter +40° sinken noch viel über +50° erhöht werden darf, und nur zuletzt kann man nahe bis zu +70° erhitzen, um jene Verwandlung zu vollenden. Dann wird die Masse colirt, das Colat absetzen gelassen, klar abgegossen und im Vacuum bei +50° verdunstet bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Auch bei diesem Verdunsten darf die Temperatur niemals +70° überschreiten, um eine Veränderung und Ausscheidung der vorhandenen wesentlichen Proteinstoffe zu verhindern.

Das Extract enthält Traubenzucker, Dextrin, verändertes Diastas, Albumin, Kleber, etwas Milchsäure, phosphorsauren Kalk und Eisen, und zwar die organischen Körper durch das Verdunsten im Vacuum möglichst unverändert, weshalb ein so hergestelltes Extract alle Beachtung verdient.

Ueber die verschiedenen, bis jetzt beschriebenen, chemisch untersuchten und feilgebotenen Malzextracte hat Sonden (Upsala Läkareförenings Förhandl. III, 543—562) eine geschichtliche Uebersicht bearbeitet und mitgetheilt, worauf ich hier nur hinweisen kann.

Extractum Lactis. Unter dem Namen *Schweizer condensirte* oder *concentrirte Milch* befindet sich seit einiger Zeit ein Präparat im Handel, mit dessen Bereitung eine amerikanische Gesellschaft in *Cham* bei Zug in der Schweiz einen neuen Industriezweig angefangen hat, der alle Anerkennung zu verdienen scheint. Karmrodt (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 248) nennt das Präparat *Milchextract* und theilt davon die Bereitungsweise und die chemische Beschaffenheit desselben nach seinen Analysen mit:

Die Bereitung geschieht einfach dadurch, dass man die an einem bestimmten Tage der Woche in die Fabrik angebrachte Milch (1000 Maas und darüber) mit in groben Körnern krystallisirten Colonialzucker versetzt und in einem luftleeren Raume (Vacuum-Apparate) bis zur Consistenz eines dicken Honigs verdunstet und zu 400 bis 470 Grammen in Blechdosen luftdicht verlöthet.

Das in diesen Dosen eingeschlossene Präparat ist gelblich weiss, in der Consistenz mit einem dicken Honig oder mit Terpenthin zu vergleichen und hat 1,4038 spec. Gewicht. Unter einem Mikroskop erkennt man darin ziemlich viele kleine Krystalle von Rohrzucker, hier und da auch kleine Gruppen von Gypskrystallen, so wie eine unzählige Menge von kleinen Butterkügelchen. Mit Wasser lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdünnen, welche von

frischer Milch durch nichts anderes zu unterscheiden ist, als durch den vom zugesetzten Zucker herrührenden ungleich süsseren Geschmack, welche auch sowohl kalt als im Sieden wie frische Milch riecht, ja selbst beim Sieden auf der Oberfläche eine Haut erzeugt, jedoch nicht so rasch sauer wird, wie die gewöhnliche Milch. An der Luft nimmt das Präparat nach 6 bis 8 Wochen eine etwas dunklere Farbe an und riecht dann nach ranzigem Fett. Bei der Analyse fand er darin nach Procenten:

Butterfett	8,67	Milchzucker	10,82
Casein, Lactoprotein etc.	13,67	Rohrzucker	40,48
Mineralbestandtheile .	2,23	Wasser .	24,13.

Zieht man davon den Rohrzucker und das Wasser ab, so bleiben 35,39 Proc. übrig, welche in dem Präparate die eigentlichen Milchbestandtheile in trockner Form umfassen.

Von diesen Bestandtheilen enthält eine gute Kuhmilch im Mittel vieler Analysen nach Procenten

Butterfett	3,95	Milchzucker . .	4,60
Proteinstoffe	4,30	Mineralbestandtheile	0,72

zusammen = 13,57 Procent (die Procente der einzelnen Bestandtheile stehen wohl nicht in demselben relativen Verhältnisse, wie bei dem Milchextract, bei verschiedenen Milchproben dürfte dieses aber wohl selten genau der Fall seyn).

Vergleicht man nun diese 13,57 Procent mit obigen 35,39 Procent, so folgt daraus, dass 100 Gewichtstheile des Milchextracts eben so viele Milchbestandtheile enthalten, wie 261 Gewichtstheile natürlicher Milch, — und daraus ergibt sich wiederum, dass man bei der Bereitung des Milchextracts allemal 261 Gewichtstheile natürlicher Milch mit 40,48 Gewichtstheilen Rohrzucker (= 15,5 Theile auf 100 Theile Milch) versetzt und auf 100 Gewichtstheile abgedunstet hat —.

Karmrodt berechnet nun, dass wenn man 500 Grammen des Milchextracts, welche enthalten:

Butterfett . . .	43,35	Milchzucker	54,10 Grm.
Proteinstoffe . .	68,35	Rohrzucker	202,40 „
Mineralbestandtheile	11,15	Wasser .	120,65 „

in 1008 Grammen Wasser auflöse, die Flüssigkeit eine mit Rohrzucker versüsste Milch repräsentire, welche 11,7 Procent Milchbestandtheile (im trocknen Zustande berechnet) enthalte. Wollte man eine in Rücksicht auf Bestandtheile und deren relativen Verhältnisse gleiche Milch aus natürlicher Milch herstellen, so löst man 202,4 Gewichtstheile guten Rohrzucker in 1306 Gewichtstheilen frischer guter Kuhmilch auf, und in beiden Fällen hat man 1508 Gewichtstheile einer versüssten und nahezu gleichen Milch, von welcher letzteren z. B. 1508 Grammen, wenn man 1 Quart Milch zu 1½ Groschen und 1 Pfund Zucker zu 6½ Groschen berechnet, etwa 4⅓ Groschen kosten würden, während die aus dem Milchextract hergestellten 1508 Grammen etwa 4⅔ Mal so theuer zu stehen kommen, weil eine Blechdose mit circa 500 Grammen Milchextract zu Cham 2½ Franc (= 20 Sgr.) kostet, die Fabrik daher

mit einer sehr bedeutenden Revenüe arbeitet. (Inzwischen haben Rump & Lehners in Hannover in ihrer neuesten Preisliste eine Dose mit circa 1 Pfund (= 500 Grammen) mit nur 11 Groschen notirt, und fragen wir daher: ist der Preis in Cham bereits schon so gefallen, oder ist dieses billigere Präparat aus einer anderen Fabrik, oder ist es nicht so concentrirt?)

Wie leicht einzusehen, so kann aus dem Milchextract mit weger oder mit mehr Wasser beliebig eine stärkere oder verdünntere Milch, wie eben angegeben worden, hergestellt werden. Wollte man z. B. diese Milch an eigentlichen Milchbestandtheilen (in trockner Form berechnet) eben so reich herstellen, wie eine natürliche Milch mit 13,57 Procent von denselben, so würde man die 500 Grammen Milchextract nicht in 1008, sondern in 806 Grammen Wasser lösen müssen, und man hätte dann 1306 Grammen Milch, welche ausser den Milchbestandtheilen in natürlicher Quantität noch 202,4 Grammen Rohrzucker enthielte.

Karmrodt legt diesem Milchextract einen grossen Werth bei, wo die unersetzbaren Nahrungsbestandtheile der Milch im frischen Zustande gar nicht oder sehr schwierig zu bekommen sind, namentlich zum Küchengebrauch auf Seereisen, als Getränk für Kranke und Kinder, und zum gewöhnlichen Gebrauch wird eine Tasse Caffee von 1 Theelöffel voll Milchextract hinreichend süss.

Dass dieses Milchextract nicht immer von gleicher Beschaffenheit ist und auch wohl nicht seyn kann, zeigt das Resultat einer Analyse desselben von Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 810). Dasselbe hatte 1,341 specif. Gewicht und gab bei der Analyse nach Procenten:

Butterfett	11,35
Casein, Albumin und lösliche Salze	21,81
Milchzucker und lösliche Salze .	19,87
Rohrzucker	23,39
Wasser	21,64

In der 0,83 Procent betragenden Asche davon fand er ferner nach Procenten:

Chlorcalcium	12,74	Kali . .	24,96
Chlornatrium	4,18	Natron	6,46
Schwefelsäure	0,03	Kalkerde	18,20
Phosphorsäure	29,14	Talkerde	2,52
Kohlensäure	3,32	Eisenoxyd	0,37
Kieselsäure	0,08		

Ferner fand Quesneville (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 107) darin durchschnittlich 22,44 Proc. Wasser und 77,56 Proc. fester Substanzen, von denen der der Milch zugesetzte Rohrzucker fast die Hälfte ausmachte, während die andere Hälfte aus Butter, Milchzucker und Käsestoff bestand. Den Geschmack vergleicht er mit frischer aufgekochter Milch.

Extractum Carnis. Ueber die Behandlung und Verwerthung des Fleisches von Ochsen und Schafen in Uruguay von Prof. Mor-

gan in Dublin, Paris & Sloper zu Buenos Ayres, und von Liebig sind von Müller (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VI, 402) sehr interessante Mittheilungen gemacht worden.

Zunächst erinnert er daran, wie man in Europa erst seit wenig Jahren in Folge der durch Viehseuchen herbeigeführten höheren Fleischpreise die grossartigen Viehstände auf den üppigen Weiden des La Platastroms zur Abhülfe des Mangels und der hohen Preise mehrseitig in Anspruch zu nehmen angefangen hat. Das Rindvieh wird hier in solcher Menge unterhalten, dass es Müller auf 22 Millionen Stück schätzt, wovon alljährlich, wie solches wenigstens im Jahr 1865 der Fall war, 2½ Million geschlachtet und deren Häute exportirt werden, und die Anzahl der Schafe kann nach der Masse von exportirter Wolle zu 35 Millionen berechnet werden. Wie uns schon bekannt, wurde dieses Vieh hauptsächlich wegen der Häute geschlachtet und das Fleisch desselben grossentheils und in so weit, als es dort nicht als Nahrungsmittel benutzt werden konnte, verloren gegeben. Aus diesem Grunde kam bisher auch nur Fleisch erster Qualität auf den Markt zu Buenos Ayres, und wurde hier nicht nach dem Gewicht, sondern nach Stücken so billig verkauft, dass man auch jetzt noch eine ganze Hammelkeule für 6 bis 7 Ngr. und das Rindfleisch für denselben Preis und selbst noch billiger haben kann. Ein ansehnlicher Theil des Fleisches ist dort wohl schon immer eingesalzen worden, aber wegen seines dann schlechten Ansehens und Geschmacks nur ein Hauptnahrungsmittel für die Neger geblieben, und haben daher alle Versuche einer Versendung desselben nach Europa keinen Erfolg gehabt, sondern vielmehr das südamerikanische Fleisch in England in einen schlechten Ruf gebracht. Der seit 30 Jahren in Uruguay wohnhafte Fleischeinsalzer Williams suchte dann in der Meinung, dass jenes ungünstige Resultat in einer schlechten Zubereitung begründet liege, die Präparation des Fleisches auf die Weise zu verbessern, dass er es in dünne Streifen schneidet, diese in eine starke Lösung von Kochsalz tauchte, dann 2 Tage lang in Kochsalz legte und nun entweder so, oder nach dem Trocknen in der Sonne an der Luft, worauf im Sommer 3 bis 4 und im Winter 4 bis 8 Tage vergehen, gut verpackt versendet. Ein so präparirtes Fleisch betrachtet Williams als eine gute und gesunde Nahrung für die ärmere Klasse von Menschen, welche Ansicht auch durch die gesunde und kräftige Haltung der farbigen Brasilianer unterstützt wird, und liesse sich dagegen wohl nur der Umstand anführen, dass durch die Salzlauge ein wesentlicher Theil der nährenden Bestandtheile dem Fleische entzogen, und die äussere Schicht der Fleischstücke bis zum Eindringen des Kochsalzes ins Innere derselben bereits schon fast ungeniessbar werde.

Morgan hat nun in neuester Zeit durch zahlreiche Versuche eine Präparation des Fleisches für die Versendung aufgefunden, welche nicht allein schon ausgezeichnete Resultate geliefert hat, sondern auch in Zukunft noch mehr Glück machen dürfte. Sie ist kurz folgende:

Die Schafe werden durch einen Schlag auf den Kopf getödtet, die Rinder dagegen durch einen Messerstich hinter dem Kopfe, der den Rückenstrang durchschneidet und den Tod sofort zur Folge hat. Sogleich darauf wird die Brust aufgesägt, dieselbe durch ein Querholz auseinander gesperrt und sowohl in die rechte als auch linke Kammer des blossgelegten Herzens ein Einschnitt gemacht, wodurch nun das Blut ausströmt. Nach dem Abbluten wird durch die linke Herzkammer eine biegsame und mit einem Schliesshahn versehene Röhre von Gutta Percha bis in die grosse Schlagader eingeschoben, welche anderseits in ein 18 bis 20 Fuss hoch gestelltes Gefäss mit einer Lösung von Kochsalz und etwas Salpeter einmündet, so dass, wenn der Schliesshahn geöffnet wird, die Lösung das gesammte Adersystem durchströmt, die Wände selbst der feinsten Gefässe desselben reinigt und aus der linken Herzkammer wieder hervorkommt, was schon in wenig Secunden erfolgt. Wenn dann diese Reinigung genügend stattgefunden, wird jener Hahn wieder geschlossen. Das ganze Adersystem ist nun (anstatt wie vorher mit Blut) mit der Pöckelflüssigkeit, welche für einen Ochsen 54 bis 63 Quart und für ein Schaf viel weniger beträgt, erfüllt und das Fleisch für die Verpackung und Versendung fertig, wozu die Bearbeitung eines Ochsens nur eine Zeit von 10 Minuten in Anspruch nimmt.

Auf diese Weise erfolgt das Einsalzen im Innern augenblicklich bis in die kleinsten Theilchen, ohne dass irgend etwas von den Fleischsäften verloren geht, wie dieses bei dem gewöhnlichen sehr langsam vor sich gehenden Einsalzen von aussen reichlich der Fall ist.

Das Verpacken des nach Morgan's Methode präparirten Fleisches geschieht zu 110 Pfund in gut schliessende Fässer, und ein solches kostet nach der Ankunft in Liverpool 15 bis 20 Thaler. Alle davon nach Liverpool gesandten Proben fanden sofort Käufer, und in einem halben Jahre waren daselbst 500000 Pf. Rind- und Schaffleisch angekommen und das Pfund davon zu 4 Sgr. verkauft worden. Das Fleisch war immer gut und schmackhaft, und hat sich Müller selbst überzeugt, dass das Rindfleisch dem englischen „Corn-Beaf" nicht nachsteht. Zur Verminderung der Kosten für den Transport hat Williams, Director in La Plata, vorgeschlagen, eigne Schiffe mit zweckmässigen Abtheilungen dafür bauen, in welche das Fleisch ohne die kostspieligen Fässer direct eingepackt werden könne.

Das Etablissement liegt am Ufer des Uruguay, dicht bei der Stadt Paysandu in der Republik Uruguay. Morgan hat sein Privilegium an die Firma: Morgan Patent Meat Reserving Company" (Limited) verkauft, und hat dieselbe auch den Dr. med. Fleury aus England zur Beaufsichtigung des Etablissements dorthin gesandt. Der Agent dieser Firma in Liverpool ist Irving, 36 Albany, Old-Hallstreet.

Eine noch weiter reichende und gewiss noch mehr Glück machende Präparation des Fleisches haben

Paris & Sloper in Angriff genommen, welche den Zweck hat, das Fleisch uneingesalzen und in der Art nach Europa zu versenden, dass es hier wie frisches Fleisch verwendet werden kann. Die Vorbereitung zum Versenden geschieht einfach in der Weise, dass das völlig von Knochen aber nicht von Fett befreite Fleisch in Trommeln von Blech luftdicht verlöthet wird, nachdem man vorher die atmosphärische Luft vollständig daraus verdrängt und durch ein anderes Gas, dessen Art noch geheim gehalten wird, ersetzt hat. Man weiss darüber bis jetzt nur, dass die Trommeln nach dem Einbringen des Fleisches sorgfältig mit Wasser ganz angefüllt werden, und dass man dieses unten wieder abfliessen, und gleichzeitig dafür oben die noch unbekannte Gasart aus einem geeigneten Apparate so einströmen lässt, um durch das Wasser die atmosphärische Luft und jenes wiederum durch die noch unbekannte und dem Fleisch nicht schädliche Gasart völlig zu verdrängen, und nun verlöthet.

Die Unternehmer verkünden, dass sie nach kurzer Zeit 5000 bis 6000 Pfund des so präparirten Fleisches nach England versenden würden, und dass hier 1 Pfund für $2^1/_2$ bis 3 Ngr. verkauft werden könne. Das Fleisch soll ferner, wenn man es aus den Trommeln nehme und der Luft aussetze, zweimal so lange frisch bleiben, wie gewöhnlich das Fleisch in den Fleischerläden (die noch unbekannte Gasart scheint daher wohl nicht bloss eine gegen das Fleisch sich ganz indifferent verhaltende, sondern dasselbe zugleich auch conservirende zu seyn). Sie kündigen ferner an dass, wenn die Importation günstig ausfalle, in England eine grossartige Fabrik (von Liebig's Fleischextract?) angelegt werden solle.

Während diese Bestrebungen den Zweck verfolgen, Europa mit Fleisch in Substanz zu versorgen und hier durch dessen Concurrenz den zu hohen Preisen entgegen zu wirken, geht bekanntlich das Streben von

Liebig darauf hinaus, uns mit werthvollen Bestandtheilen des Fleisches in Gestalt eines daraus bereiteten Extracts zu versorgen, welches daher nur theilweise das Fleisch in Substanz ersetzen, aber darum doch auch einen gewissen Einfluss auf die Fleischpreise in Europa ausüben kann. Nach dem, was ich über dieses bei uns nun schon allgemein bekannte Extract in den Jahresberichten für 1864 S. 236, für 1865 S. 159, für 1866 S. 354 und für 1867 S. 381 mitgetheilt habe, hebe ich aus Müller's Nachrichten nur noch Folgendes hervor.

Die unter Liebig's Direction stehende Fabrik dieses Extracts ist bei der kleinen Stadt Fray-Bentos nicht weit von Paysandu am Ufer des Uruguay etablirt, und täglich werden dafür im Durchschnitt 350 Stück Hornvieh geschlachtet. Nach dem Tode lässt man das Fleisch davon 24 Stunden lang abkühlen; dann wird es zwischen runden, von innen mit Spitzen versehenen und durch Dampfkraft in Bewegung gesetzten eisernen Rollen zu Brei zerrieben, den man in ein grosses Gefäss mit Wasser und nach einer

einstündigen Verarbeitung damit in einen grossen auf dem Boden mit einem Siebe versehenen Trog bringt, woraus nun der verdünnte Fleischsaft durch das Sieb abtropft. Die so erzielte reine Fleischflüssigkeit wird sorgfältig von aufschwimmenden Fett befreit, zur Verdunstung in mit Dampfröhren versehene Gefässe gebracht und darin 6 bis 8 Stunden verweilen gelassen, während zur Beförderung des Verdunstens mit Blasebälgen fortwährend ein Luftstrom über der Flüssigkeit unterhalten wird. Hierauf wird das Liquidum in einen Filtrirapparat gebracht und nach dem Durchgehen durch denselben und Erkalten ist es zum Einfüllen in Kruken versendbar.

Bis jetzt ist das so bereitete Extract fast ausschliesslich nach Deutschland versendet und hier ausgedehnt im Gebrauch. Jetzt ist auch eine Fabrik desselben in London etablirt unter der Firma „Liebig's Extract of Meat Company (Limited) 43 Mark-lane“, welche noch eine grössere Ausdehnung erhalten soll.

Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 18) hat eine grosse Anzahl von Proben des Liebig'schen Fleischextracts im Handel untersucht und darin den Gehalt an Wasser, organische Substanz, Stickstoff und Asche so schwankend gefunden, wie die folgenden Procentzahlen die Grenzen davon darstellen:

Wasser	14,17—18,93
Organische stickstoffhaltige Körper mit Einschluss von Kreatin, Kreatinin, Globulin, Harnstoff und Spuren von Chondrin	51,88—69,04
Stickstoff derselben	7,46—10,11
Asche	16,73—22,03.

In der Asche fand er wiederum nach Procenten:

Kali	41,64—44,12
Chlorkalium und Chlornatrium	20,18—25,03
Phosphorsäure	27,13—30,17.

Ein durch seine festere Consistenz und dunklere braune Farbe auffallendes Extract gab dagegen nach Procenten:

Wasser	10,84
Organische stickstoffhaltige Körper mit Einschluss von Kreatin, Kreatinin, Globulin, Harnstoff und Spuren von Chondrin	68,05
Stickstoff derselben	9,64
Asche	21,11

und die Asche davon wiederum nach Procenten

Chlorkalium und Chlornatrium	24,89
Kali	43,65
Phosphorsäure	31,46.

In den schon von Deane & Brady (Jahresb. für 1867 S. 382) studirten Krystallen in dem Extract hat Werner nur Chloralkalien, Phosphate, Kreatin und in einzelnen Fällen auch Kreatinin erkennen können.

Alle untersuchten Extracte gaben die bekannte Leim-Reaction (Jahresb. für 1867 S. 390). Um nun darüber Aufschluss zu erhalten, bereitete er nach Liebig's Vorschrift aus 30 Pfund Rind-

fleisch das Extract mit aller Vorsicht, und das Product zeigte bei der Analyse keine andere bemerkenswerthe Abweichung von dem amerikanischen Extract, als dass es etwas weniger Asche lieferte und jene Leim-Reaction nicht gab. Werner sucht sich diese letztere Differenz dadurch zu erklären, dass man bei der Bereitung des amerikanischen Extracts wohl öfter eine Temperatur von +60° überschritten, dadurch einen leimähnlichen Körper erzeugt und so hineingebracht habe.

Was Werner dann noch über den Werth des Extracts als Nahrungsmittel und seine anderweitigen Verwendungen hinzufügt, so ist darin nichts Neues mehr gegeben.

Den im vorigen Jahresberichte S. 386 mitgetheilten Bericht von Eichhorn über mehrseitige Untersuchungen des *Fleischextracts* von Fray-Bentos findet ferner Liebig (Buchn. N. Repert. XVII, 3) in wissenschaftlicher Beziehung ganz vortrefflich abgefasst, nicht so aber in Rücksicht auf die Beurtheilung der Resultate in ihrer practischen Bedeutung, indem dabei dem Berichterstatter die erforderlichen Thatsachen gefehlt zu haben schienen. Dieser Theil des Berichts betrifft nun speciell den Werth des Fleischextracts für Haushaltungen, und was ich daher in dem citirten Jahresberichte S. 390 nach Eichhorn und S. 392 nach Karmrodt darüber mitgetheilt habe, sucht nun Liebig zu berichtigen und in ein ungleich günstigeres Licht zu stellen. Da ich jedoch durch neue ausführliche Mittheilung der thatsächlichen Motivirung seiner Ansichten die Grenzen dieses Jahresberichts zu weit überschreiten würde, so muss ich in dieser Beziehung auf die Abhandlung hinweisen, indem ich nur noch eine Vorschrift von Liebig zu einer *Suppe* mit dem amerikanischen Fleischextract daraus hervorhebe:

Man nimmt 4 Pfund und 6 Neuloth (2,29 Liter) Wasser, setzt 1/2 Pfund frische und grob zerschlagene Knochen (am besten von Wirbeln oder Schenkelkopf, und zwar eben so viel wie sonst vom Fleisch), 2 Loth Ochsenmark und gerade zu Gebote stehende Suppengemüse (gelbe oder weisse Rübe, Lauch, Sellerie, Zwiebeln, Weisskohlblätter etc.) in sonst üblicher Menge hinzu, kocht 1/2 Stunde lang oder etwas länger bis zum Weichwerden der Gemüse, nimmt nun die Knochen heraus, fügt 1 1/4 Loth (20 Grammen) amerikanisches Fleischextract und die nöthige Menge von Salz hinzu; dann ist die Suppe für 7 Personen fertig, und das Fleisch hat man als Braten obenein.

Diese Suppe hat Liebig in seine Haushaltung eingeführt und den vollen Beifall seiner Gäste gewonnen. Niemand von allen, die die Suppe gekostet haben, war im Stande, an dieser Suppe herauszuschmecken, dass sie mit amerikanischem Fleischextract und nicht aus frischem Fleisch bereitet war; durch einen grösseren Zusatz von dem Extract bekommt die Suppe einen nicht angenehmen strengen Geschmack.

Ueber den Nahrungswerth des Liebig'schen Fleischextracts und der Bouillon hat endlich Almén (Upsala Läkareförening's

Förhandl. III, 418—436 und 500) eine sehr beachtenswerthe chemisch-physiologische Arbeit herausgegeben, worin er zu ungefähr denselben Folgerungen gelangt, wie Eichhorn und Andere (deren Angaben ich in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilt habe), nämlich dass man sich sehr irren würde, wenn man glauben wollte, dass sowohl das Extract wie auch Bouillon als Nahrungsmittel eine erhebliche Bedeutung besitzen und Fleisch ersetzen könnten, und dass die Wirkung, welche jene beiden Substanzen bei der Ernährung etwa auszuüben im Stande wären, hauptsächlich in dem Gehalt an Salzen darin begründet liege.

5. Gelatinae. Gallerten.

Gelatina Balsami Copaivae. Unter dem Namen „Copahu gelatiniforme" hat Van de Walle die Vorschrift zu einer gelatinösen Copaivabalsam-Emulsion im „Bullet. de la Soc. de Pharmac." mitgetheilt, welche Hager (Centralhalle IX, 287) ins Lateinische übertragen also wiedergibt:

R. Balsami Copaiv. P. 500
Sacchari albi
Mellis ana P. 250
Aquae destillatae P. 50
Olei Menthae pip. P. 5
Rubri anilinici q. s.

Balsamum, Saccharum et Mel in lebetem immissa calore modici ignis assidue per decem horae momenta agitentur, ut massa, quantum fieri potest, emulsiva efficiatur, quae ab igne remota, si poscitur, rubro anilinico tingatur et post refrigerationem cum Oleo Menthae commisceatur.

Diese Form erscheint ganz zweckmässig, indem darin der Geruch des Copaivabalsams ganz verschwunden und der Geschmack desselben sehr gemildert seyn soll.

6. Pastae. Pasten.

Chocolade. Zur Prüfung der Chocolade auf eine Verfälschung mit Stärke oder Mehl soll man nach Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 5) etwa 7,5 Grammen davon fein reiben, mit der 10fachen Menge Wasser anrühren, damit erhitzen und höchstens $^1/_2$ Minute lang aufwallend kochen lassen, und die ganze Masse nun auf ein gewöhnliches Filtrum bringen: von der *unverfälschten* Chocolade fliesst dann eine völlig klare, hellbraunrothe und nicht dicke Flüssigkeit ziemlich rasch ab, während von einer *verfälschten* Chocolade ein dickes Liquidum erhalten wird, woraus kaum etwas und zwar trübe durchs Filtrum abtropft. (Hier erinnere ich an die im Jahresberichte für 1858 S. 70 und 1859 S. 60 mitgetheilte, eine weitere Gewähr leistende Prüfung.)

Andere Verfälschungen der Chocolade sind gemahlene Cacaoschalen, geröstete Stärke und (anstatt Rohrzucker) Stärkezucker, wofür Reinsch aber keine specielle Prüfungen angibt.

Vichypräparate. Unter dieser Ueberschrift gibt Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 351) Kenntniss von 3 in Frankreich sehr verbreiteten Arzneikörpern, welche Vichy nie gesehen haben, nämlich

a) *Aqua carbonica alcalina* (Eau de Vichy) wird nach der Pharmacopoea gallica durch Auflösen von 3,12 Grammen Natron bicarbonicum, 0,23 Grammen Kali bicarbonicum, 0,35 Grammen Magnesia sulphurica und 0,08 Grammen Natrium choratum in 650 Grammen eines mit Kohlensäuregas gesättigten Wasser hergestellt.

b) *Pastilli Natri bicarbonici* (Pastilles de Vichy) sollen nach der Pharmacopoea gallica auf die Weise hergestellt werden, dass man aus 5 Theilen Natron bicarbonicum und 195 Theilen Saccharum album mit 18 Theilen Traganthschleim eine bildsame Masse bereitet und daraus 1 Gramm schwere Pastillen formirt, deren jede dann 25 Milligrammen Natron bicarbonicum enthält.

Werden dieselben aromatisirt verlangt, so vereinigt man 2000 Grammen der bildsamen Masse mit noch 25 Centigrammen Anisöl, 30 Centigr. Citronenöl, 20 Centigr. Pfeffermünzöl, 10 Centr. Orangenblüthöl, 10 Centigr. Rosenöl und 60 Centigr. Vanilletinctur, um erst dann die 1 Gramm schweren Pastilli daraus zu formiren.

c) *Les sels naturels de Vichy* ist eine figurirte Specialität, die etwa 5 Grammen schwere weisse Pulver in Papiersäckchen betrifft, welche nur Natron bicarbonicum mit einer Spur von Chlornatrium enthalten.

7. Pilulae. Pillen.

Pilulae antihystericae Hulse. Diese Pillen werden nach dem „Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 127“ erhalten, wenn man 3 Grammen *Myrrhe*, 3 Grammen *Sapapenum*, 2 Grammen *Galbanum* und 1 Gramm *Asa foetida* zum gleichförmigen feinen Pulver verreibt und dieses mit 4 Grammen *kohlensaurem Kali* und 4 Grammen *Zucker* zu einer Pillenmasse anstösst und aus dieser 20 Centigrammen schwere Pillen formirt.

Pilulae tonico-purgantes nach Speedimann (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 198) werden auf die Weise bereitet, dass man *Aloe, Rhabarber, Myrrhe, Chamillenextract* von jedem 2 Grammen und 10 Grammen *Chamillen-Essenz* zu einer Pillenmasse anstösst und daraus 20 Centigrammen schwere Pillen formirt.

Pilulae stomachicae nach Smith (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 199) sollen auf die Weise bereitet werden, dass man 2 Grammen *Sagapenum*, 2 Grammen *Radix Rhei*, 2 Grammen *Aloe* und 2 Grammen *Pulv. aromaticus* mit 5 Tropfen *Pfeffermünz-Essenz*, 5 Tropfen *Nelken-Essenz* und der nöthigen Menge von *Perubalsam*

zu einer Pillenmasse anstösst und daraus 25 Centigrammen schwere Pillen formirt.

Pilulae Chinoidini sulphurici will ich die Arzneiform nennen, über deren Nützlichkeit unter der Ueberschrift „Ueber die C. Zimmer'schen Chinaalcaloide in Pillenform“ als ein sehr empfehlenswerthes Ersatzmittel für Chinin-Präparate bei klinischer und polyklinischer Behandlung der Malaria-Krankheiten von Kerner (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 343) eine Reihe von therapeutischen Erfahrungen mitgetheilt werden, und deren Bereitung auf seine Veranlassung in jüngster Zeit von Zimmer in Frankfurt fabrikmässig ausgeführt wird.

Die Bereitungsweise dieser Pillen ist nicht so genau angegeben worden, wie wir hätten wünschen müssen, indem nur angegeben wird, dass je 1 Pille 1 Gran reines extractförmiges schwefelsaures Chinoidin enthalte, dass dieses (anstatt mit einem indifferenten Pulver) mit reinem pulverförmigen Cinchonin zur Pillenmasse angestossen werde, und dass auch die Pillen daraus hiermit conspergirt würden, wozu überhaupt von diesem reinen Cinchonin 20 bis 25 Proc. erforderlich seyen. — Hierbei erinnere ich an die im Jahresberichte für 1866 S. 276 vorgelegte ausführliche Verhandlung über das Chinoidin im Allgemeinen und daher auch über das von Zimmer.

In Nr. 20 der pharmaceutischen Wochenschrift von Dr. Vorwerk hatten die Redaction dieser Wochenschrift und Jobst in Stuttgart diese Pillen für eine Specialität erklärt, zu deren Bereitung und Dispensirung der Dr. Zimmer keine Befugniss besitze etc., wogegen nun Wittstein (Vierteljahresschrift XVII, 350) die Herren Kerner und Zimmer energisch zu vertheidigen sucht, zumal die Vorschrift mitgetheilt worden sey und jeder Apotheker die Pillen selbst danach fabriciren könne.

8. Pulveres. Pulver.

Pulvis radicis Rhei. In einem aus dem Handel bezogenen *Rhabarberpulver* hat Opwyrda (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 324) eine Verfälschung mit Curcumawurzelpulver entdeckt, und zur Erkennung dieser argen Verfälschung eine Lösung von Borsäure in Alkohol geeignet gefunden. Reibt man nämlich das Pulver nach dem Befeuchten mit der Borsäurelösung einige Secunden lang im Mörser, so verändert echtes Rhabarberpulver seine Farbe nicht, ist es aber mit Curcumapulver verfälscht, so färbt es sich röthlich braun, sehr bestimmt, wenn die Beimischung 10 Procent, aber langsamer und erst nach einigen Minuten, wenn der Gehalt geringer ist.

(Auf diese Weise ist eine solche Verfälschung leichter zu erkennen, als die Anwendung einer schlechten Rhabarber zu dem Pulver. Aber wer wollte heut zu Tage, wo solche Verfälschungen

immer schlauer ausgesonnen und gemacht werden, noch wohl pulverisirte Vegetabilien einkaufen? Ref.)

Pulvis aërophorus granulatus nennt Hager (Centralhalle IX, 62) ein Brausepulver in Körnern, welches in England sehr beliebt ist und hier und dort auch schon in deutschen Apotheken verlangt wurde. Da dasselbe zu einem allgemeineren Gebrauch viele Aussicht hat, weil es sich bequemer nehmen und sich auch besser und länger conserviren lässt, wie das gewöhnliche Brausepulver, so theilt Hager die Vorschrift dazu aus der „British Pharmacopoeia von 1867“, welche es

Citro-tartras Sodae effervescens und Effervescent Citro-tartrate of Soda nennt, in folgender Art mit:

Natri bicarbonici P. 17
Acidi tartarici P. 8
Acidi citrici P. 6

Seorsum in pulvere redactae, dein mixtae atque in patinam porcellaneam ingestae calore balnei aquae quam celerrime usque ad 75 vel 85°, agitationem evitando, calefiant et, simul atque inde glomerare incipiunt, moderatius bacilli ope agitentur, ut in granula coëant, quorum quaeque eadem magnitudine ope cribrorum idoneorum congregentur, seponantur et in lagenas siccas condantur.

Die Operation ist leicht und rasch vollendet, und erforderlich ist es, die 3 Ingredienzen von möglichst gleichen Pulverkorn zu mischen und bei dem Erhitzen genau den Punkt zu beobachten, bei dem sich die Conglomeration vervollständigt hat. Die Körner müssen einen Durchmesser von 0,5 bis 1 Millimeter haben.

Sapones. Seifen.

Wegen der *medicinischen Seifen* beklagt es Werner (Pharm. Zeitschrift für Russland VII, 505) sehr, dass dieselben von Apothekern meist nicht selbst bereitet, sondern aus dem Handel bezogen würden, weil man aus demselben häufig Fabrikate bekomme, welche nach den Signaturen die medicinisch wirksamen Bestandtheile wohl besitzen sollen, aber wirklich nicht enthielten. In der Meinung, dass der Grund davon in dem Glauben der Apotheker liege, dass die Selbstbereitung zu umständlich und schwierig sey, so wie auch theurer zu stehen komme, als wie man sie selbst darstellen könne, theilt er, um jenen Glauben als irrig darzulegen, die Vorschriften zur Bereitung der folgenden Seifen mit:

a. *Kalkseife.* Zu derselben erhitzt man ein Gemisch von 3½ Pfund Baumöl und 1¼ Schweineschmalz bis nahe zum Sieden, bringt dann unter stetem Umrühren so lange sehr fein zerriebenen kaustischen Kalk in kleinen Portionen hinein, als man noch Aufnahme desselben von der Fettmasse bemerkt (wozu je nach der Güte des Kalks 4½ bis 5 Pfund davon erforderlich werden), for-

mirt die nun fertige Seifenmasse zu beliebigen Gestalten und lässt diese im Trocknenschranke weiter austrocknen.

b. *Campherseife.* Gerade in dieser so häufig gebrauchten Seife des Handels hat Werner öfter gar keinen Campher gefunden. Inzwischen wird dieselbe leicht tadellos erhalten, wenn man 1 Pfund Campher unter Befeuchten mit Alkohol möglichst fein reibt, dieses Pulver mit 1/2 Pfund Glycerin und 1/8 Pfund destillirtem Essig zu einem Brei anreibt, diesen Brei in Portionen nach einander in eine auf dem Wasserbade bereitete Lösung von 12 Pfund spanischer Seife und 6 Pfund Wasser einrührt, die Masse nach gleichförmiger Durchmischung auf Papierkapseln im Trockenofen härter werden lässt und dann zu beliebigen Formen presst.

c. *Honigseife.* Man vermischt 60 Theile gewöhnlicher Talgseife, 23 Theile Cocosnussölsodaseife und 9 Theile Mel depuratum auf einem Wasserbade genau durch einander, lässt halb erkalten und arbeitet eine beliebige Menge von einem Gemisch wohlriechender Oele hinein (zweckmässig gemischt aus 8 Theilen Bergamottöl, 8 Theilen Citronenöl, 8 Theilen Lavendelöl und 1 1/2 Theil Perubalsam).

d. *Sublimatseife.* Man löst 13 Unzen metallisches Quecksilber in 24 Unzen oder so vieler Salpetersäure auf, dass alles Quecksilber in Lösung kommt, giesst diese Lösung nach und nach in 3 1/2 Pfund p. c. geschmolzenes Hammeltalg und nach vollständiger Vereinigung noch 34 Unzen kaustischer Natronlauge von 1,35 specif. Gewicht dazu. Nach gleichförmiger Vereinigung ist die Seife fertig. (Sonderbar, dass man ein solches Product „Sublimatseife" hat nennen können.)

e. *Thranseife.* Zunächst bereitet man aus 14 Theilen guter krystallisirter Soda mit 95 Theilen Wasser und 4 Theilen gutem kaustischen Kalk l. a. eine Natronlauge und kocht dieselbe auf 14 Theile ein. Dann setzt man derselben in einer Schale auf einem Wasserbade 9 Theile Schweineschmalz und 11 Theile gelben Leberthran zu, erwärmt auf dem Sandbade unter stetem Umrühren noch 1 Stunde lang oder so lange, bis die Verseifung völlig stattgefunden hat, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene und auf eine Glasplatte gebrachte Probe nach dem Erkalten zu einer gleichförmigen, durchsichtigen und schlüpfrig anzufühlenden Seifenmasse erstarrt. Dann giesst man in das auf dem Wasserbade noch heisse Seifenliquidum eine filtrirte und erwärmte Lösung von 5 1/2 Theil Kochsalz und 1/2 Theil krystallisirter Soda in 16 Theilen Wasser, mischt gehörig durch einander, lässt auf dem Wasserbade noch einige Minuten verweilen und dann erkalten. Nach 12 Stunden findet man dann die Seife erstarrt und oben auf abgeschieden. Man zerschneidet sie nun in Stücke, spült von denselben die Mutterlauge mit Wasser ab, lässt sie an der Luft einige Stunden lang trocknen und presst sie zu beliebigen Formen.

Glycerinseife. Zur Bereitung dieser Seife gibt Payne (Hager's Centralhalle IX, 371) die folgende verbesserte Vorschrift:

Man bringt gewöhnliche gute Seife und reines destillirtes Glycerin zu gleichen Gewichtstheilen (Payne wendet jedesmal von jedem 500 Pfund an) in einen Kessel, der mit einem Mantel umgeben ist, um in den Zwischenraum von jenem und diesem Wasserdampf leiten und den Kessel dadurch erhitzen zu können. Anfänglich gibt man dadurch gelinde Erwärmung, bis die Seife erweicht und mit dem Glycerin zusammengeschmolzen ist; darauf steigert man die Erhitzung unter fortwährendem Umrühren auf +75°, fährt damit etwa 8 Stunden oder so lange fort, bis sich die Seife völlig gleichförmig in dem Glycerin gelöst hat, und giesst nun die Masse zum Erstarren in Formen aus.

Durch dieses Verfahren wird also erreicht, dass man den Alkohol nach der bisherigen Methode spart und doch eine viel grössere Menge von dem Glycerin mit der Seife vereinigt.

Sapo camphoratus kann nach Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XVII, 68) sehr leicht und schön hergestellt werden, wenn man den Campher in Alkohol löst, diese Lösung mit Seifenpulver zusammenknetet und die Masse auf einer Steinplatte in die gewünschte Form bringt. Allemal 30 Grammen werden darauf mit Stanniol umgeben.

Prüfung der Seifen auf beigemischtes unverseiftes Fett und quantitative Bestimmung desselben. Dazu hatte Gottlieb eine Verwandlung derselben in Seifen von Baryt- oder Kalkerde (durch Ausfällen ihrer Lösung in Wasser mit einem löslichen Baryt- oder Kalksalz, dann Auswaschen und Trocknen) und Behandlung derselben mit Aether empfohlen, in der Voraussetzung dass derselbe vorzugsweise das unverseifte Fett lösen werde und durch Verdunsten des Aethers das Fett zurückbleiben und annähernd quantitativ bestimmt werden könne. Da nun aber der Aether bekanntlich wohl die Verbindungen des Baryts und Kalks mit starren Fettsäuren (Stearinsäure und Palmitinsäure) wenig oder gar nicht auflöst, dagegen ziemlich leicht die mit Elainsäuren, so veranlasste Bolley (Journal der pract. Chemie CIII, 473) Perutz unter seiner Leitung eine andere sicherere Prüfungsweise zu ermitteln, und hat derselbe eine solche auch gefunden. Diese gründet sich nun auf die erprobte fast völlige Unlöslichkeit der gewöhnlichen wahren Seifen in *Benzol* und in *Petroleumnaphta*, während man damit das unverseifte Fett aus denselben ausziehen kann.

Soll aber diese Prüfung ein richtiges Resultat liefern, so muss man 1) die zu prüfende Seife vor der Behandlung damit bei +100° möglichst austrocknen, und 2) das Benzol oder die Petroleumnaphta, wie sie aus dem Handel bezogen worden, rectificiren und von dem ersteren sowohl wie eventuell auch von der letzteren nur den Theil zu Behandlung der getrockneten Seife anwenden, welcher unter +85° davon abdestillirt, damit feuerbeständigere Bestandtheile, wie sie in beiden Flüssigkeiten des Handels vorkommen, nicht beim Verdunsten mit dem etwa ausgezogenen Fett zurückbleiben und dessen Gewicht unrichtig erhöhen.

10. Sparadrapa. Sparadrape.

Sparadrapum gelatinosum. Zu diesem Heftpflaster habe ich im Jahresberichte für 1865, S. 195, die Bereitungsweise von dem Erfinder Fort mitgetheilt. Böhnke-Reich (Archiv d. Pharmac. CLXXXIV, 218) hat dasselbe einer practischen Prüfung unterzogen mit Resultaten, in Folge welcher dasselbe unser gewöhnliches Heftpflaster nicht zu verdrängen im Stande ist. Die mit Glycerin versetzte dicke Gummilösung trocknet nach dem Aufstreichen nicht so, dass man den Sparadrap aufrollen und transportiren könnte, und dass man ihn zum Auflegen anzufeuchten nöthig habe, selbst wenn man die Menge des Glycerins vermindert; er klebt dann zwar, haftet aber nicht an und rutscht daher leicht von einer Stelle zur andern. Er dürfte daher wohl nur wegen seiner anderen angenehmen Eigenschaften eine beschränkte Anwendung finden können.

11. Syrupi. Syrupe.

Die bei *Syrupen* sehr wohl bekannte unangenehme Eigenschaft, dass sie beim Aufbewahren mehr oder weniger Zucker auskrystallisiren lassen, soll nach einer in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 89“ gemachten Mittheilung ganz verhindert werden können, wenn man denselben etwa 1 Proc. Glycerin zusetzt. Auch aus

Syrupus Sennae cum Manna soll sich die Manna nicht ausscheiden, wenn man ihn mit dem Glycerin versetzt, was aber noch während des Kochens geschehen muss.

Syrupus aethereus. Ueber die zweckmässigste Bereitung dieses bei uns seltener, dagegen in Frankreich um so häufiger gebräuchlichen Syrups haben Regnauld & Adrian (Journ. de Pharm. et de Ch. 5 Ser. VII, 5) Versuche angestellt.

Die altherkömmliche Bereitungsweise besteht bekanntlich darin, dass man 16 Gewichtstheile Syrupus simplex mit 1 Gewichtstheil Schwefeläther bis zur Sättigung schüttelt und den sich nicht lösenden Aether nach dem Absondern in der Ruhe wieder abnimmt. Es ist klar, dass die Menge des Aethers in dem separirten Syrup ohne Weiteres nicht constant seyn kann, sondern je nach der Beschaffenheit des Aethers, je nach der Dauer des Schüttelns und je nach der Temperatur der Gehalt an Aether variiren muss.

R. & A. haben nun gefunden, dass die Löslichkeit des Aethers in dem Syrup mit der Abnahme des Zuckers darin zunimmt und dass sie nicht von dem etwa in dem Aether vorhandenen Alkohol abhängig ist. So fanden sie, dass 1000 Gewichtstheile eines Syrups von 1,32 specif. Gewicht 8 Gewichtstheile reinen Aether und 12,04 Gewichtstheile eines Gemisches von 8,58 Theilen Aether und 3,46 Theilen Alkohol aufnehmen, während 1000 Gewichtstheile eines Syrups von 1,260 spec. Gewicht 15,83 Gewichtstheile reinen Aether

und 24,25 Gewichtstheile einer Mischung von 17,26 Theilen Aether und 6,99 Theilen Alkohol auflösen. Sie fanden ferner, dass der Syrup um so mehr Aether aufnimmt, mit je grösseren Mengen davon man ihn behandelt.

Um daher ein constantes und haltbares Präparat herzustellen, ohne Aether zu verschwenden, empfehlen R. & A., einen Syrup von 440 Theilen Zucker und 490 Theilen Wasser mit einer Mischung von 50 Theilen 90procentigem Alkohol und 20 Theilen reinem Aether in einer Flasche bis zur gleichförmigen Vereinigung durch einander zu schütteln. Der Syrup enthält dann genau 2 Procent Aether und 5 Procent Alkohol.

Syrupus Coffeae compositus Severini nennt Hager (Centralhalle IX, 295) einen von Severin dargestellten und unter dem Namen „Sirop antirheumatismal et antigoutteux au café vert et aux feuilles de frêne élévé“ als eine Specialität debitirten Syrup, zu dem er nun aber selbst, (wie Hager glaubt, in Folge einer angedrohten Ausschliessung aus der Brüsseler Société pharm.) seine Bereitungsweise in dem „Bullet. de la Soc. pharm. Bruxelles“ veröffentlicht, welche Hager in lateinischer Sprache verfasst also vorlegt:

R. Sem. Coffeae Moccaensium Grm. 1250
Fol. Fraxini excelsioris Grm. 10
Aquae destill. q. s. (circiter 5 Litras)
Sacchari albi Grm. 850
Acidi carbolici gtt. 5

Semina Coffeae pulverata in vas depulsorium (Deplacirungs-Apparat), ad dimidiam explendum, immittantur et aqua circiter 60° C calida superfundantur. Post horas duodecim liquor colligatur et denuo aqua calida affundatur, donec semina satis exhausta fuerint. Colaturae priores Saccharo infundantur, posteriores tenuioresque cum foliis Fraxini ebulliant et evaporent, ut colatura cum Saccharo et liquore ex seminibus Coffeae parato praebeat litram unam Syrupi, cui cum Charta bibula mixto et defaecato Acidum carbolici admisceatur.

Syrupus gummosus. Wie es scheint, so hat man bei uns bisher wohl noch nicht einmal geahnt, dass dieser, bekanntlich nur Gummi und Rohrzucher enthaltende Syrup falsch seyn könne. Nun aber gibt Roussin (Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 255) an, dass in Frankreich der Malzzuckersyrup (Sirop de Malt, Sirop de Blé), allein und nur zuweilen mit etwas Gummi versetzt, sehr allgemein die Stelle desselben vertrete, welcher für mehrere technische Zwecke aus Stärke mit Diastas (Malzinfusion) im Grossen sehr schön und farblos fabricirt werde und bekanntlich Dextrin und Traubenzucker zu nahe gleichen Gewichtstheilen enthalte. Der mit Schwefelsäure aus Stärke bereitete und daher nur Traubenzucker, aber kein Dextrin, enthaltende Stärkezuckersyrup kann zu

einer solchen Substitution allein nicht verwandt werden, weil er beim Vermischen mit Alkohol klar bleibt, und hätte man einen kleinen Zusatz von Gummi gemacht, so würde der Niederschlag durch Alkohol doch nur auffallend gering seyn können, während der Malzzuckersyrup wegen seines bedeutenden Gehalts an Dextrin durch Alkohol etwa eben so stark gefällt wird, wie der richtige Syrup aus Gummi und Rohrzucker, woraus wiederum folgt, dass der richtige Syrup von dem Malzzuckersyrup nicht durch Vermischen mit Alkohol unterschieden werden kann, indem der dadurch ungefähr gleich stark erfolgende Niederschlag eben so wohl Dextrin wie Gummi seyn kann, die sich im Ansehen nicht unterscheiden. Die Prüfung kann auch nicht dadurch geschehen, dass man die von dem Alkohol-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit auf Traubenzucker untersucht, weil Roussin gefunden hat, dass in dem richtigen Syrup beim Aufbewahren der Rohrzucker allmälig in Traubenzucker übergeht, während das Gummi darin unverändert bleibt. Die Unterscheidung zwischen echtem Syrupus gummosus und Malzzuckersyrup, namentlich wenn man den letzteren mit etwas Gummi versetzt hatte, ist daher nicht so leicht, wie sie auf den ersten Blick erscheinen könnte. Aber Roussin hat gezeigt, wie seine S. 149 angegebene Unterscheidung zwischen Gummi und Dextrin mit Eisenchlorid auch hier mit Erfolg angewandt werden kann, und selbst eine quantitative Bestimmung der richtigen und unrichtigen Bestandtheile, so wie auch eine Nachweisung gewährt, ob ein richtiger Syrup alt oder frisch ist, und zwar auf folgende Weise:

Man vermischt 10 Cub.-Centimeter des fraglichen Syrups mit 30 Cub.-Centimeter 56procentigem Weingeist, darauf mit 4 Tropfen einer neutralen Lösung von Eisenchlorid (welche 26 Proc. Eisenchlorid enthält), und zuletzt mit einigen Centigrammen Kreide, schüttelt gut durch und stellt 5 bis 6 Minuten lang ruhig: hat man nun blossen Malzzuckersyrup, so entsteht keine Ausscheidung von Gummi-Eisenoxyd, war der Syrup aber echt oder ein mit Gummi versetzter Malzzuckersyrup, so scheidet sich mehr oder weniger Gummi-Eisenoxyd aus, was man abfiltrirt, mit 26procentigem Spiritus nachwäscht und in salzsäurehaltigem Wasser auflöst. Diese Lösung enthält nun wieder Eisenchlorid und frei gewordenes Gummi, welches letztere man mit möglichst starkem Alkohol ausfällt, damit auch gut auswäscht, trocknet, wägt und berechnet.

Die von dem Gummi-Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit möglichst starkem Alkohol, welcher Dextrin ausfällt, was man mit demselben Alkohol auswäscht, trocknet, wägt und berechnet.

Die von dem Dextrin abfiltrirte Flüssigkeit gibt endlich beim Verdunsten nur Rohrzucker, wenn der Syrup echt und frisch war, Rohrzucker und Traubenzucker, wenn er echt und älter war, und nur Traubenzucker, wenn er ganz alt war, oder wenn man Malzzuckersyrup vor sich hatte, worüber das etwa gefundene Dextrin entscheidet.

Als eine qualitative Reaction auf Glucose in diesem Syrup empfiehlt Lepage (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 504) eine Lösung von 1 Theil Jodkalium in 40 Theilen Wasser, nachdem man noch so viel freies Jod darin aufgelöst hat, als sie aufzunehmen vermag. Diese Lösung von Kaliumbijodat reagirt nicht auf die gewöhnlichen Zuckerarten, auch nicht auf den sogenannten Inwertzucker, dagegen auf das stets in dem Malzzucker vorhandene Dextrin, welches sich damit weinroth färbt. Träte also diese Färbung damit in den Gummisyrup ein, so würde derselbe als falsch erscheinen.

Syrupus Rubi Idaei. Zur Prüfung des *Himbeersyrups* auf ein mit Anilin gefärbtes Kunstproduct (Jahresb. für 1867 S. 400) wird aus der „Pharmac. Presse für 1868 S. 150" in dem „Neuen Jahrbuche der Pharmacie XXX, 162" eine Lösung von Natron bicarbonicum empfohlen, durch welche der echte Syrup seine rothe Farbe in bläuliche verwandeln muss. Mit dem „Anilin" dürfte hier wohl „Anilinroth" zu verstehen sein.

12. Tablettae. Tabletten.

Tablettae Santonini. Guyot Dannecy hatte angegeben, dass die *Santonin-Plätzen* ganz geschmacklos erhalten und daher von Kindern ohne Widerstreben und gern verzehrt würden, wenn man ihnen das Santonin in Krystallen und nicht zerrieben incorporire. Diese Angabe ist von P. Bondeau (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VII, 344) geprüft, aber nicht bestätigt gefunden worden. Die Plätzen schmeckten schwach bitter, ob sie mit Santonin in Krystallen oder als Pulver bereitet worden waren.

13. Unguenta. Salben.

Conservirung der Salben und Cerate durch Benzoe-Tinctur. Bekanntlich hatte Hübschmann (Jahresb. für 1859 S. 93) angeblich gefunden, dass Salben durch einen Zusatz von Benzoetinctur für lange Zeit gegen das bekannte Ranzigwerden geschützt würden. Darüber ist lange Zeit keine Rede wieder gewesen, wahrscheinlich weil Friedrich (Jahresb. für 1860 S. 111) keinen besonderen Erfolg davon beobachtet zu haben angab. Inzwischen hat Doliber (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association für 1867 p. 385) 17 verschiedene Cerate und Salben mit einer kleinen Menge Benzoetinctur versetzt und dann einen so auffallenden Erfolg davon beobachtet, dass er diesen Zusatz allgemein und auch zur Aufnahme in Pharmacopoeen empfiehlt, indem der nöthige Zusatz von der Benzoetinctur so geringfügig sey (1 Drachme auf 4 Unzen), dass er für die medicinische Anwendung der Salben und Cerate durchaus keinen Nachtheil habe.

Gelbes Wachs zu Salben. Gleichwie Hänle (Jahresb. für 1850 S. 152), Hager, Bringhurst etc. (Jahresb. für 1866 S. 365) die Anwendung des *weissen Wachses* zu Salben verdammen und dafür nur *gelbes Wachs* angewandt wissen wollen, geschieht dieses nun auch von Haaxmann (N. Tjidschrift voor de Pharmacie in Nederland, 1868 p. 43). Nach seinen Erfahrungen und Ansichten kann das weisse Wachs in Folge seiner Bereitung aus dem gelben Wachs nur sogenannte ranzige Oxydationsproducte enthalten und in die damit zu vermischenden anderen Fette etc. verschleppen. Er bemerkt ganz richtig, dass der widrige Geruch und die Farben, welche die mit weissem Wachs bereiteten Salben bekanntlich mehr oder weniger rasch und stark beim Aufbewahren annehmen, sich ungünstiger gestalteten, wie sie bei der Anwendung von gutem gelben Wachs sogleich auftreten, und dass man sich gewiss sehr bald daran gewöhnen werde, und er schliesst mit dem Wunsch, dass das weisse Wachs, wenigstens als Ingredienz zu Salben, aus den Pharmacopoeen verschwinden möge.

Unguentum Diachyli ist nach Mesterton (Upsala Läkareförenings Förhandligar II, 113) eine von Hebra als äusserliches Heilmittel eingeführte Mischung von Emplastrum Diachylon simplex und Baumöl zu gleichen Gewichtstheilen, welche bereits viele Anerkennung gefunden hat.

Unguentum plumbicum (Ceratum Saturni). Dem bekannten leichten Gelbwerden dieser Salbe kann nach Calmberg (Wittsteins' Vierteljahrsschrift XVII, 68) leicht vorgebeugt werden, wenn man sie mit ein Paar Tropfen Acetum concentratum vermischt, und wird dadurch auch eine bereits gelb gewordene Salbe nach einiger Zeit wieder weiss. — Man sollte denken, dass dieser Zusatz, wenn er nicht zu gross gemacht wird, keine nachtheilige Bedeutung haben könne.

Unguentum vermifugum. Zu einer solchen Salbe wird im „Journ. de Pharmac. d'Anvers, XXIV, 473“ die folgende Vorschrift ohne Angabe des Verfassers derselben angegeben: Man vereinigt 8 Grammen Aloe, 12 Grammen Ochsengalle, 12 Grammen Petroleum und 90 Grammen Schmalz l. a. mit einander, und lässt davon 3 Mal täglich in die Nabelgegend einreiben.

14. Vina medicata.

Vinum Aloës compositum nach Bearley (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. IV, 130) wird erhalten, wenn man 15 Theile *kohlensaures Kali*, 15 Th. *socotrinische Aloe*, 15 Th. *Myrrhe*, 15 Th. *Safran*, 12 Th. *Salmiak* mit 1000 Theilen *weissem Wein* 8 Tag lang maceriren lässt und dann filtrirt.

f. Geheimmittel.

1. *Epilepsiemittel* von Dr. Killisch ist nach Hager (Centralhalle IX, 97 und Industrieblätter V, 50) eine etwa 180 Grammen im Gewicht betragende, klare und schön blaue Flüssigkeit, welche 7,5 Frammen Bromkalium und 3 Centigrammen schwefelsaures Atropin in 200 Grammen Wasser aufgelöst enthält, durch Anilinblau gefärbt.

2. *Strahl'sche Hauspillen.* Unter diesem Namen sollen fünf verschiedene Arten von Pillen existiren, zu denen ein Ungenannter, welcher sie nach den Recepten von Strahl in der Apotheke, aus welcher sie bisher als Specialitäten verabreicht und diese bereits für dieselbe als Geschäft bedeutungslos geworden seyn sollen, nun die Vorschrift dazu mittheilen zu dürfen und als echt bezeichnen zu können glaubt:

No. 0

R. Extr. Rhei simpl.
Sapon. medic.
Rad. Rhei ana ℥jβ
Bismuthi nitr. praec.
Rad. Ipecacuanh. ana Gr. V
M. f. pilul. No. 120, consp. Rhiz. Irid.

No. 1

R. Extr. Aloës ℥j
Extr. Rhei simpl. Scr. jj
Extr. Rhei comp. Scr. V
Rad. Rhei Scr. V
Bismuthi nitr. praec.
Rad. Ipecac. ana Gr. V
M. f. pilul. No. 120, etc.

No. 2

R. Extr. Aloës ℥β
Extr. Rhei simpl. ℥j
Extr. Rhei comp. ℥jj
Fol. Sennae ℥j
Bismuthi nitr. praec.
Rad. Ipecac. ana Gr. V
M. f. pilul. No. 120, etc.

No. 3

R. Extr. Aloes Scr. IV
Extr. Rhei comp. ℥jjβ
Extr. Colocynth. Gr. V
Rad. Rhei Scr. IV
Bismuth. nitr. praec.
Rad. Ipecac. ana Gr. V
M. f. pilul. No. 120, etc.

No. 4

R. Extr. Colocynth. Scr. jj
Scammon. halep. ℥β
Extr. Aloës Scr. jj
Extr. Rhei comp. Scr. IV
Rad. Rhei pulv. ℥β
Bismuth. nitr. praec.
Rad. Ipecac. ana Gr. V
M. f. pilul. No. 120, etc,

Der Ungenannte hat diese Vorschriften in der „Pharmaceutischen Zeitung" mitgetheilt, woraus sie Hager (Centralhale IX, 121) wiedergibt mit der Bemerkung, dass sie eine Mystification zu seyn schienen, dass die für diese Pillen bekannten Vorschriften nur getreue Copien von den Recepten seyen, wie sie Strahl für seine

Patienten verfasst habe, ohne daraus ein Geheimniss zu machen (vergl. Jahresb. für 1864 S. 243), und dass der Ungenannte für die Oberflächlickeit bei den Untersuchungen der Geheimmittel nur in dummer Art einen Beweis daraus herleite, dass man in den Strahl'schen Pillen noch kein Wismuth habe finden können, weil diese Pillen ja noch von Niemanden chemisch analysirt worden seyen.

3. *Kleinhan's Pastillen gegen Flechten und andere Hautkrankheiten*, 50 Stück für 1 Thaler, sind nach der Analyse eines Freundes von Hager (Centralhalle IX, 191) so zusammengesetzt, dass sie nach folgender Vorschrift völlig gleich erhalten werden:

R. Arsenii jodati	Grm.	0,015
Herb. Conii pulv.	„	0,03
Cass. Cinnam. pulv.	„	0,01
Rhiz. Zingib. pulv.	„	0,01
Cort. Aurant. pulv.	„	0,02
Sacchari albi pulv.	„	0,50
Amyli soluti		q. s.

Misce, ut fiat pastillus, quorum quinquaginta ad scatulam dantur.

Nach einer aus der „Pharmaceutischen Zeitung, 1868 S. 234" in das „N. Jahrbuch der Pharmac. XXIX, 338" aufgenommenen Vorschrift sollen diese Pastillen nach folgendem Recept bereitet werden:

R. Arsenii jodati	7,5	Grammen
Pulv. Herbae Conii	15,0	„
Pulv. aromat.	11,0	„
Pulv. flaved. Aurant.	11,0	„
Pulv. Tragacanthae	7,5	„
Sacchari alb.	240,0	„

M. f. l. artis Pastill. No. 600.

Das Arsenikjodür dazu soll oft nur ein Geschmelz von metallischem Arsenik und Jod im Ueberschuss seyn und dasselbe mit Amylum abgerieben werden. Auch soll der Zucker oft durch ein Gemisch von Pulvis Liquiritiae und Milchzucker ersetzt werden.

4. *Sirop de Quinquina rouge ferrugineux.* Zu diesem in den vorhergehenden Jahresberichten wiederholt besprochenen Syrup hat Grimault nun selbst die Bereitungsweise im „Bulletin de thérapeutique" mitgetheilt, und Hager Centralhalle IX, 202) legt dieselbe in's Lateinische übersetzt also vor:

R. Ferro-Natri pyrophosphorici	P. 10
Sacchari albi	P. 700
Calore balnei aquae solvantur	
Aquae destillatae	P. 300
Syrupo facto et colato inmiscatur liquor filtratus, paratus ex Extr. aquoso-spirituosi Chinae (rubrae?) corticis	P. 5
Spirit. Vini, pond. spec. 0,976,	P. 100

Syrupi cochlear continet 10 Centigrammata Extracti Chinae et 20 Centigrammata Pyrophosphatis.

Diese Vorschrift stimmt fast ganz mit der überein, welche bereits S. 229 für einen „Syrupus Ferro-Natri pyrophosphorici mitgetheilt wurde.

5. *Crême d'Huile de foie de Morue de N. Joly* ist eine Specialität von Leroy in Paris, welche eine Art Gelee von Leberthran betrifft, die man nach Hager selbst und viel billiger herstellen kann, wenn man 460 Theile Leberthran mit 150 Theilen Zucker und 200 Theilen Eiweiss zu einer Emulsion verreibt, dieselbe auf einem Wasserbade auf + 40° erwärmt, dann mit 100 Theilen einer warmen Lösung von 1 Theil Gelose (Jahresb. für 1860 S. 13) in 40 Theilen Wasser und mit 50 Theilen Bittermandelwasser vermischt und erkalten lässt.

Die folgenden 8 Geheimmittel sind von Wittstein (Vierteljahresschr. XVII, 427—435) unter wesentlicher Mitbetheiligung von Ferrein aus Moskau und besonders von Span aus Günzburg chemisch untersucht worden:

6. *Flusstinctur, allgemeine,* von Dr. Sulzberger ist eine Lösung von 1 Theil Aloë lucida in 2 Theilen Weingeist.

7. *Topique indien* von Colmet-d'Aage in Paris betrifft a) ein Fläschchen mit 12 rosaroth gefärbten Baumwolle-Bäuschen, jedes von der Grösse einer Schminkbohne und mit zerstossenem Pfeffer gefüllt, und b) 2 würfelförmige Fläschchen, jedes mit 3/4 Loth einer aus Sternanis und Alkohol bereiteten und mit einigen Tropfen Pfeffermünzöl versetzten Tinctur.

8. *Blüthen-Thau* von Rau's Erben (F. J. Weber) in Bamberg ist eine Lösung von Bergamottöl, Citronenöl, Pomeranzenblüthöl und Rosenöl in Alkohol.

9. *Pectorin* von Dr. Kent ist ein grau grünliches, 6 Loth wägendes und in eine Pappschachtel eingeschlossenes Pulvergemisch von 60 Theilen Zucker, 30 Theilen Gummi, 9 Theilen Anissamen und 1 Theil Anisöl.

10. *Voorhof-Geest* von Dr. Van der Lund zu Leyden ist eine etwas trübe Lösung von Lavendelöl, Bergamottöl, Zimmetöl und Perubalsam in Alkohol, mit Spuren von Eisen, Chlor und Schwefelsäure. Soll das beste Bart- und Haar-Erzeugungsmittel seyn!

11. *Kräuter-Syrup, weisser,* von Dr. Hoffmann in Dresden ist ein mit einer homöopathischen Dosis von Benzoesäure versetzter Zuckersyrup.

12. *Mund- und Zahn-Essenz* von A. Ott in Augsburg ist nur eine Lösung von Krausemünzöl in Alkohol.

13. *Nervenkapseln* von Dr. F. G. Lafosse in Paris betreffen zweierlei Gallertkapseln (wie sie für Copaivabalsam etc. bekannt

sind), wovon die *dunklen* eine Mischung von Campher, Extractum nucum Vomicarum spirituosum, Quarzsand und einem fetten Oel (vielleicht Leberthran) und die *hellen* einen mit Sadebaumöl versetzten Leberthran einschliessen.

14. „*Kein Radirmesser mehr*" betrifft nach Facilides (Archiv der Pharmac. CLXXXV, 97) eine concentrirte Javell'sche Lauge (Liquor kali chlorati oder Liquor Natri chlorati), welche allerdings die Schriftzüge sofort beseitigt, und daher auch, worauf Facilides aufmerksam macht, leicht zu verbrecherischen Zwecken angewandt werden könnte, die man aber viel billiger haben kann, als man sie aus der Schwindel-Industrie bezieht.

15. *Kräuterseife* von Borchard ist nach Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 812) eine Mischung von 110 Theilen guter Oelseife, 2½ Theile trocknem kohlensaurem Natron, ½ Theil doppelt kohlensaurem Natron, 33½ Theil Stärke und 6 Theilen einer ätherischen Oelmischung (bestehend aus 5 Theilen Bergamottöl, 22½ Theil Zimmetöl, 2 Th. Pfeffermünzöl und 3⅔ Th. Lavendelöl), welche mit einer Lösung von 5 Drachmen Pikrinsalpetersäure, 1 Drachma blauem Carmin, 1 Drachma Gummi arabicum, 2 Scrupel Zucker und 1 Scrupel Glycerin in 3 Unzen Wasser schwach grünlich gefärbt worden ist.

16. *Zahnpasta,* aromatische, von Suin Boutemard ist nach Werner (am angef. O. S. 812) eine Mischung von 62½ Th. Oelseife, 6½ Th. Stärke, 17½ Th. Kugellack, 7½ Th. kohlensaurem Kalk, ⅛ Th. schwefelsaurem Kalk und 6 Theilen fein präparirtem Bimsstein, auf allemal 2 Loth mit 5 Tropfen Pfeffermünzöl.

17. *Fenchelhonig,* Eger'scher, ist nach Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 509) eine Mischung von 3 Theilen gutem Mel despumatum, 3 Theilen Stärkesyrup und 1½ Theil Wasser, auf allemal 1 Pfund mit 15 Tropfen Fenchelöl und 1 Tropfen Orangeblüthöl versetzt. Dieses Geheimmittel kostet im Handel 5 Mal mehr, als wofür man es selbst herstellen kann.

18. *Linimentum s. Oleum acre Geneauvii* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 352) ein dem *Feu belge* (Jahresb. für 1867 S. 395) ähnliches, in der Veterinärpraxis als Reizmittel beliebt gewordenes Geheimmittel von Geneau, für dessen Bereitung aber Lepage die folgende Vorschrift angibt:

R. Sem. Crotonis Tiglii decort. et contus. P. 5
Cantharidum grosso modo pulv. P. 1
Olei Terebinthinae P. 10
Olei Raparum P. 40
Radic. Alcannae q. s.

Semina Crotonis, Cantharides cum Oleo Terebinthinae digerantur per horas quinque vel sex, tum addantur Oleum Raparum et Radix Alcannae, digestionem per aliquot horas continuando interdumque agitando. Deinde liquorem per aliquot dies sepone, decantha et exprime.

19. *Charta carbonata* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 370) ein angeblich desinficirendes Kohlepapier, welches Pichot & Malapert unter dem Namen

Papier carbonifère als Geheimmittel feilbieten und welches 13 Centimeter breite und 10 Centimeter lange Päckchen betrifft, in deren jedem 25 entsprechend grosse Tafeln des Kohlenpapiers liegen, welches durch eine einfache Pressung dargestellt worden ist, und zwar aus einer Schicht sehr feinen Holzkohlenpulvers zwischen zwei Blättern eines rohen aber des dünnsten Seidenpapiers. Die Dicke aller 3 Lagen entspricht gewöhnlichem grauen Löschpapier. Ein solches Päckchen kostet nur 4 Sgr. Man empfiehlt es zum Verband putrider Wunden, um sie nicht allein zu desinficiren, sondern auch um die Vernarbung derselben zu fördern etc. Das Papier wird auf die Wunde gelegt und mit etwas reinem Wasser, Kreosotwasser etc. angefeuchtet.

20. *Pomade tannique rosée* ist (Polytechn. Centralblatt 1868 S. 1131) ein aus gefärbtem und parfümirtem Fett, Bleizucker und Schwefel gemischtes Cosmeticum.

21. Mayer's weisser *Brustsyrup* scheint doch eine andere Bedeutung zu haben, wie im Jahresberichte für 1866 S. 371 unter No. 25 darüber referirt worden ist, indem jetzt Dr. Schwand in Breslau als Augenzeuge bei der Bereitung auf Ehre und Gewissen erklärt, dass dazu keine anderen Ingredienzien als feinster Raffinadezucker, orientalische Zwiebeln, Meerzwiebeln, Fenchelfrüchte, Anisfrüchte, Huflattig, Frauenhaar (Hb. Adianti aurei), Gundermann (Hb. Hederae terrestris) und einige grüne Mohnköpfe verwandt würden (Buchn. N. Repert. XVII, 752), und ist das Zeugniss desselben auch vom Kreisphysicus Dr. Klose in Breslau amtlich bescheinigt worden. — Bei einer neuen Untersuchung hat Wittstein (Industrieblätter V, 1) fast alle dieselben Ingredienzien darin gefunden und den Syrup frei von schädlichen Substanzen erklärt.

22. *Injectio vegetale au Matico* von Grimault. Ueber diese Einspritzung gibt Hager (Centralhalle IX, 402) an, dass wenn man 1 Gramm Campher, 3 Decigrammen Salbeiöl, 3 Decigrammen Copaivabalsamöl und 3 Decigrammen essigsaures Kupferoxyd durch Schütteln mit 200 Grammen destillirtem Wasser in Auflösung bringe, dieselbe in Geruch und Geschmack dem Grimault'schen auf's Haar gleiche, wiewohl er nicht in Abrede stellen will, dass darin auch destillirtes Maticowasser enthalten sey. (Vergl. Jahresb. für 1862 S. 218, auch S. 50 dieses Berichts.)

23. *Pulcherin* von Haller in Wien ist nach Hager und Jacobsen (Industrieblätter V, 17) ein schwacher klarer spirituöser Auszug aus einer Saponin enthaltenden Substanz, parfümirt mit etwas Zimmetöl und Rosenöl, wovon ein kaum 4 Loth enthaltendes Fläschchen 16 Ngr. (!) kostet, und wodurch eine zarte feine Haut, frisches und gesundes Aussehen etc. hervorzubringen seyn soll. (?)

24. *Spirit-Artus* von Müller in Berlin enthält nach Hager und Jacobsen (Industrieblätter V, 22) nach Procenten 4 Theile eines scharfen Harzes (von Euphorbium?), 8 Theile Campher, 4 Theile Rosmarin- und Lavendelöl, 0,88 Theile Quecksilberchlorid und 70 Theile wasserfreien Alkohol. Die gelbliche Farbe kann durch Tinctura Opii crocata bewirkt worden seyn. Ein kleines Fläschchen mit $2^1/_4$ Loth kostet 10 Ngr. Angeblicher Gebrauch gegen alle Arten von Glieder- und Zahnschmerzen.

25. *Malzextract-Gesundheitsbiere* von Hoff und von Zimmermann. Nachdem der letztere 7 Jahre lang in der Anstalt von Hoff gearbeitet hatte, hat er sich in Berlin selbstständig etablirt und bereits ein solches Bier in den Handel gebracht, welches dem Hoff'schen Biere in allen Beziehungen so ähnlich ist, wie ein Ei dem anderen, aber nur halb so theuer ist. Hager und Jacobsen (Industrieblätter V, 43) haben beide Biersorten vergleichend analysirt und gefunden nach Procenten in dem von

	Hoff.	Zimmermann
Kohlensäure	0,03300	0,03200
Alkohol	3,33100	4,05600
Phosphorsaure Salze	0,00500	0,00700
Malzzucker	2,03400	2,89500
Malzgummi	2,12100	3,18300
Stickstoff (in Verbindungen) . . .	0,00012	0,00022
Rohrzucker	2,33400	2,06500
Glycerin	0,23500	0,24300
Bittere und färbende Extractivstoffe	0,83100	0,84200
Salze	0,35500	0,38600
Wasser	88,72088	86,29078

Bei einer Vergleichung dieser Resultate ergibt sich leicht, dass Hoff durch Zimmmermann bereits wesentlich überflügelt worden ist und dadurch einen starken Concurrenten bekommen hat, wenn ihn ungerechtfertigt sein langjähriger Ruf nicht schützt!

26. *Tollwuth-Heilmittel* von Rönitz zu Hamelhausen bei Hoya ist (Industrieblätter V, 50) ein Gemisch des Pulvers von dem gebratenen Herzen eines tollen Hundes mit fein zertheiltem Silber und dem Pulver eines gewissen Strauches.

27. Kimball'sches *Sommersprossenwasser* (amerikanisches patentirtes) ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 62) eine, sicher den Zwek nicht erfüllende, Lösung von 1 Theil essigsaurem Kali in 50 Theilen Wasser, mit etwas Spiritus versetzt und mit Rosenöl parfümirt.

28. *Odiot* ist ein *Zahn-Mundwasser* vom Dr. Walliss und betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 67) eine Tinctur von Benzoe und Nelken, vielleicht mit einem geringen Zusatz von Perubalsam. $^3/_5$ Loth kosten 5 Ngr. (!)

29. *Electranodyn* von A. Lipowitz zum Auflegen auf die Wangen bei Zahnschmerz, auf die Stirn bei Kopfschmerzen und

Migraine, beim Gesichtsschmerz, zum Einhüllen der Gelenke bei Gicht und Rheumatismus etc. Dasselbe ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 70) eine Art Seidenpapier, nachdem es durch Eintauchen in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, Auswaschen und Trocknen in ähnlicher Art, wie Baumwolle zu Schiesswolle, in eine sogenannte Nitroverbindung verwandelt worden ist. Es waren nur unbedeutende Mengen von Wachs und Harz daraus abzuscheiden.

30. *Parfum aromatique balsamique.* Dieser *Potsdamer Balsam* kann nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 78) selbst und billiger, wie im Handel hergestellt werden, wenn man 4 Theile flüssigen *Storax*, 2 Theile *Nelken*, 3 Th. *Nelkenöl*, 1 Th. *Zimmtcassienöl*, 2 Th. *Bergamottöl*, 2 Theile *Citronenöl*, 2 Theile *Lavendelöl* und 1/4 Theil *Krausemünzöl* mit 200 Theilen starkem Alkohol extrahirt resp. auflöst und filtrirt.

31. *Pastillen gegen Flechten* von Dr. Kleinhans in Kreuznach. Nach Vigener (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter V, 94) werden dazu 7,5 Grammen *Jodarsenik*, 15 Grammen *Schierlingspulver*, 11 Grammen *Gewürzpulver*, 12 Grammen *Pomeranzenschalenpulver*, 7,5 Grammen *Traganth* und 240 Grammen *Zucker* l. a. zu einer plastischen Masse verarbeitet und daraus 600 Pastillen formirt, deren jede dann nahezu 1/2 Gran wägt und 0,015 Grammen (1/4 Gran) Jodarsenik enthält, so dass man sie auch als Fliegengift gebrauchen kann!

32. *Epidermaton* von Dr. Löhr gegen Flechten, Sommersprossen, Schinn etc. Wird zu 3/5 Pfund in Flaschen für 20 Gr. verkauft, die eine farblose Flüssigkeit und darin einen grauweissen Bodensatz einschliessen. Nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 99 und 110) enthält die *Flüssigkeit* darin 0,15 Grammen eines benzoësauren Salzes und Spuren von Ammoniak, Natron und Kalk, der 0,83 Grammen betragende Bodensatz dagegen ein benzoeartiges Harz. Wie kann man in der „Apotheke zum schwarzen Adler“ in Berlin“ ein solches Fabrikat zu dem erwähnten Preise verkaufen?

33. *Hämorrhoiden-Pulver* von Wolf betreffen 12 Pulver in einer Schachtel für 1 Thlr. Jedes Pulver wägt circa 2 1/2 Quentchen, und es besteht nach Procenten aus 50 Proc. Schwefel, 12 Proc. Magnesia alba, 1 Proc. kohlensaurem Kalk, 10 Proc. Lorbeerenpulver, 12 Pro. Jalapenpulver, 8 Proc. Sennesblätterpulver, 6 Proc. Rhabarberpulver und 1 Proc. künstlichen Safran.

34. *Antepidemicum universale*, ein Universal-Schutzmittel gegen alle Arten von ansteckenden Krankheiten. Soll aus Kopenhagen kommen. Wird in Berlin verkauft. Ist nach den Versuchen von Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 118) nur Brunnenwasser, dem auf 11 Loth nur 2 oder 3 Tropfen Carbolsäure und etwas Essigäther zugesetzt worden sind. Die 11 Loth kosten 10 Gr.!

35. *Butterpulver* von Tomlinson in England, wovon in Dresden ein Kistchen von etwa 8 Pfund für 2½ Thaler käuflich zu haben, ist nach Karmrodt (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter V, 127) ein mit ¾ Procent Orlean gefärbtes doppelt kohlensaures Natron. Es werden davon auch kleinere Portionen verkauft, natürlich für einen ungleich höheren Preis, so dass die Consumenten den Centner Natronbicarbonat mit 100 Thaler bezahlen, den sie für 9½ Thaler haben könnten.

36. *Krampf-* oder *Epilepsiepulver* (Antiepilepticum) von Wepler bestehen nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 142) aus 5 Grammen Magnesia alba, 15 Grammen Diptamwurzelpulver, 12 Grammen Zittwerwurzelpulver, 8 Grammen Beifusswurzelpulver, 0,5 Grammen Kienruss, 15 Grammen Zucker, 10 Tropfen Baldrianöl und 5 Tropfen Cajeputöl, die man nach ihrer Vermischung in 30 Pulver getheilt hat und in einer Schachtel für 1 Thlr. 20 Gr. verkauft.

37. *Myrrhine* von George in Paris ist eine aus 33 Theilen Glycerin, 7 Theilen Myrrhenpulver, 5 Th. Marantastärke, 54 Th. Schlämmkreide und 1 Theil Zimmetöl hergestellte Zahnpasta (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter V, 166).

38. *Dog-Balls* oder *Hundepillen* von Boldt in Genf gegen alle Krankheiten der Hunde. Sie sind 0,15 Grammen schwere harte Pillen, wovon 30 Stück für 8 Ngr. verkauft werden. Nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 171) bestehen sie aus ⅔ Aloe und ⅓ Enziaspulver.

39. *Serapion-Zeltchen* von Dr. Schlemm sind nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 174) aus Dextrin, Gummi und Zucker mit einem Aufguss von Brustthee fabricirt. Im Innern kann man beim Zerschneiden derselben auch Schmutz beobachten. Ein Original-Päckchen mit 30, zusammen etwa 90 Grammen wägenden Zeltchen kostet 10 Sgr.

40. *Eau des Fées*. Dieses zum Färben der Haare bestimmte *Feenwasser* ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 182) eine Lösung von 1¼ Theil schwefligsaurem Bleioxyd, 3 Th. unterschwefligsaurem Natron und 7¾ Theilen Glycerin in 88 Theilen Wasser.

41. *Frog Ointement* or *Thrush Mixture*. Ist eine Schmiere für Strahlfäule, die von den englischen Chemisten Hibon & Smith in London herstammt und welche nach Hager und Jacobsen (Industrieblätter V, 210) selbst bereitet werden kann, wenn man 90 Theile dicken braunen Syrup, 10 Theile Essigsäurehydrat, 10 Theile Grünspan und 2 Theile Eisenchloridliquor l. a. mit einander vereinigt.

g. Miscellen.

1. *Magistralformeln*, welche einige Wiener Aerzte nur mit der Aufschrift verordnen. Davon theilt die „Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins VI, 38“ die folgenden mit:

a. *Boli viennenses*. R. Pulv. Cubebarum et Balsam. Copaivae ana q. s. ut fiant Boli gran. quinque No. viginti. Consperg. pulv. sem. anisi. D.

b. *Oleum Jecoris Aselli calcinatum*. R. Olei Jecoris Aselli et Aquae Calcis ana Uncia una. M.

c. *Pastilles des Buisson*. R. Magnesiae lacticae et Natri lactici ana granum, Sacchari albi q. s. ut fiat cum Tragacantha pastille granorum decem No. 1. D.

d. *Liquor Ruspini*. R. Tannini puri drachm. unam, Aquae Rosarum Unc. tres, Spirit. Vini gallici drachm. unam. Mixta filt. S. externe.

e. *Pillulae Fragagastae* Dris Grabmann. R. Hydrargyri bichlorati grana tria, Extr. Acori et Pulv. Acori ana q. s. ut fiant l. a. pill. gr. duorum No. XXXVI. Consperg. Pulv. Irid. fl. D.

f. *Pillulae Morphii*. R. Morphii acetici granum, Extr. Liquiritiae et Pulv. rad. Althaeae ana q. s. ut fiant l. a. pill. grani unius No. decem. D. sine pulv. consperg.

g. *Pillulae Valpeau*. R. Kalii jodati drachm. unam, Extr. Acori et Pulv. Acori ana q. s. ut fiant pillul. gr. trium No. XXX. Consperg. pulv. Irid. florent.

h. *Pulv. pro adspersione*. R. Amyli tritici Unc. duas, Zinci oxydati, Talci venetae et Pulv. Iridis florent. ana drachm. unam. M. D. ad scatulam.

i. *Species amaric*. Dris Dittl. R. Cort. Cassiae rud. tusi et Fol. Menth. pip. ana Unc. semis, Herbae Cent. min. Unc. unam. M. D.

k. *Syrupus pectoralis ab Jounson*. R. Mucil. Gummi arabici et Syrupi Althaeae ana drachm. sex, Syrupi Kermesini Unc. semis, Morphii acet. grani $1/4$ p., Aquae Laurocerasi scrupulum. M. D.

l. *Tinctura Rusci*. R. Olei Rusci Unc. unam, Spir. Vini rectificatissimi et Aetheris ana Unciam et semis, Olei Lavand., Rosmarini et Rutae ana scrup. unum.

m. *Unguentum Rhedani* Dris Wagner. R. Extr. Bellad., Digital. et Prunellae ana Scrup. unum, Ung. simplicis Unc. semis. D.

n. *Unguentum Rusci*. R. Sapon. viridis, Sebi ovilli et Cerae citrinae ana Unc. quatuor, Olei Rusci Unc. duodecim. M. (dosis ana = Unc. 3).

o. *Unguentum Zinci compositum* Dris Wilsoni. R. Axungiae Porci Unc. sex, digere cum Pulv. Benzoës drachm. duabus, Colat. adde Zinci oxydati Unc. unam et semis. M. exactissime.

Die Redaction der genannten Zeitschrift findet, wohl mit Recht, die Namen einiger dieser Formeln sonderbar. Auch tauchen unter den Ingredienzen einige auf, welche nicht mehr current sind.

2. *Tabackspapier* ist ein blattartiges Product, welches die Herren Porten & C. aus den Stengeln des Tabacks fabriciren, um damit anstatt der kostbaren Deckblätter die Cigarren zu umhüllen. Ulex (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 211) hat dasselbe analysirt und darin gefunden nach Procenten:

Nicotin	0,31
Chlorophyll und Nicotianin .	0,32
In Alkohol lösliches Harz . .	0,05
Bitteren Extractivstoff, Eiweiss Gummi und pflanzensaure Salze	7,63
Holzfaser und Feuchtigkeit .	91,69

Die Fabrikation scheint demnach bloss mit den Stengeln ohne andere Zusätze zu geschehen.

3. *Quassinsulfat* ist eine seit einigen Jahren in Italien therapeutisch angewandte unreine und bitter schmeckende Masse, welche nach De Luca (Hager's Pharmac. Centralhalle IX, 257) verschiedene Extracte, Spuren von Chinin, Cinchonin, Salicin, Bittersalz, Gyps, Weinstein etc. enthält, und welche 82 Procent (?) Asche gibt. Wie man dieselbe „Quassinsulfat" nennen kann, ist völlig unklar.

4. *Charta phenylata* s. *Sparadrapum alkoholis phenylici.* Phenylpapier. Diesen Namen gibt Hager (Centralhalle IX, 279) einem mit Phenyl-Alkohol imprägnirten Papier zur Umhüllung von Fleisch und ähnlichen leicht faulenden Gegenständen, zu deren Schutz es auch für mehrere Tage vortreffliche Dienste leistet, welches er als ein Fabrikat von Pagliari auf der letzten Pariser Weltausstellung sah. Da sich dasselbe auch zum Ueberdecken putrider Wunden gut eignet, so hat er zur eignen Bereitung die folgende Vorschrift dazu ermittelt:

R. Acidi stearinici P. 5
Calore leni liquatis admisce
Acidi carbolici (Alkoh. phenyl.) P. 2
Quo facto inter agitationem affunde
Paraffini depurati P. 5
antea leni calore liquatas. Mixtura bene agitata seponatur, ut refrigescat et massam solidam praebeat.

Mit dieser Masse wird nun feines Seidenpapier getränkt in der Art, wie man Wachspapier mit Wachs herstellt. Im blossen Paraffin löst sich der Phenyl-Alkohol nicht, aber gut, wenn man Stearinsäure in der angeführten Art mit zu Hülfe zieht.

5. *Kirschbrantwein.* Im Jahresberichte für 1866 S. 382 habe ich eine Nachweisung der Echtheit dieses in der Schweiz eine so ausgedehnte Rolle spielenden Getränks von Desaga mitgetheilt, welche darin besteht, dass der echte Liqueur das Guajackholz schön blau färbt, aber nicht der unechte. Diese Nachweisung ist von Schaer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 125—129 und 133—137) geprüft und richtig, aber nicht in allen Fäl-

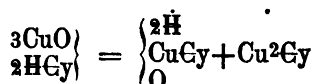
len stichhaltig befunden, so wie auch theoretisch zu erklären gesucht worden. Statt des Guajacholzes wendet derselbe viel zweckmässiger eine Lösung von 1 Theil Guajacharz in 100 Theilen Alkohol an. Die schön blaue Färbung hat ihren Grund in dem gleichzeitigen Gehalt des Liqueurs an Blausäure und an einer löslichen Kupferoxyd-Verbindung, hineingekommen die erstere aus dem Material zur Bereitung und die letztere durch die für die Destillation angewandte Blase von Kupfer. Es liegt also darin eine Bestätigung der schon vor 30 Jahren gemachten Angabe von Pagenstecher (Jahresb. für 1852 S. 81 u. 103), nach welcher Guajacharz durch Blausäure und ein Kupferoxydsalz in bekannter Weise so intensiv blau gefärbt werde, dass darin die empfindlichste Reactionsprobe sowohl auf Blausäure als auch auf Kupferoxyd vorliege, und hat Schaer gefunden, dass eine Flüssigkeit, welche nur $^1/_{60000}$ Blausäure enthält, bei Gegenwart eines Kupfersalzes durch die Guajacharzlösung noch unverkennbar blau wird, und anderseits dieselbe Färbung in einer Flüssigkeit eintritt, welche nur $^1/_{50000}$ Kupfer enthält, wenn man Blausäure und die Guajacharzlösung zusetzt. So verhält es sich hier nun auch bei dem Kirschbranntwein, bei dem der Gehalt an Blausäure überall nur gering seyn kann, und der der löslichen Kupferverbindung so unbedeutend (und daher also auch völlig unschädlich), dass er durch die gewöhnlichen Reagentien darin nicht angezeigt wird. Da nun aber die Reaction durch die Blausäure allein nicht erfolgt, die lösliche Kupferoxydverbindung daneben sie also wesentlich mit bedingt, so ist leicht einzusehen, dass Desaga's Probe nur dann die Echtheit des Kirschbrantweins auszuweisen vermag, wenn derselbe unter Umständen destillirt worden war, dass eine Spur Kupfer hineinkommen konnte, und wenn daneben auch noch nachgewiesen wird, dass er wirklich richtig hergestellt worden war. Die ganze Probe hat somit kaum eine entscheidende Bedeutung, weil der Liqueur wirklich echt seyn kann, die Reaction aber doch nicht zeigt, und weil er falsch hergestellt worden seyn kann, aber doch die Reaction hervorbringt, wenn man diesem falschen Liqueur durch die Herstellung oder durch Zusetzen einen geringen Gehalt an Blausäure und an einem Kupfersalz ertheilt, was in der Folge gewiss nicht unterbleiben dürfte, nachdem das Geheimniss einmal aufgeklärt und verrathen worden ist.

Die blaue Färbung des Guajacharzes oder vielleicht nur eines darin vorkommenden und noch nicht nachgewiesenen Bestandtheils erfolgt bekanntlich durch Oxydation mit zahlreichen, den Sauerstoff lose gebunden enthaltenden Körpern, und kann daher durch dieselben auch das Kupferoxyd in Gemeinschaft mit Blausäure vielseitig vertreten werden, wodurch die Probe natürlich noch illusorischer wird.

Uebergiesst man Kupferoxyd mit Wasser und fügt die Lösung des Guajacharzes hinzu, so erfolgt keine blaue Färbung, die aber sogleich auftritt, wenn Blausäure hinzukommt, und daraus folgert Schaer, dass die Blausäure irgend eine lösliche Verbindung

mit dem Kupferoxyde eingehe, in welcher bei Gegenwart von Guajac ein Theil Sauerstoff aus dem Kupferoxyde austrete, um das Guajac zu dem blauen Körper zu oxydiren, dass man sich daher in dieser Beziehung das Kupferoxyd $= Cu^2O + O$ denken könne und dass also die Hälfte des Sauerstoffs daraus für die Oxydation verwandt werde. Er nimmt in Folge dessen an, dass der Sauerstoff darin zweierlei Formen oder Zustände habe, die er nach Schönbeins Arbeiten über Ozon, Antozon etc. ausführlich zu demonstriren sucht, worauf ich hier aber nur hinweisen muss.

Schönbein (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1868 S. 157) sucht die blaue Färbung des Guajacs mit der Annahme zu erklären, dass sich 3 Atome Kupferoxyd mit 2 Atomen Blausäure nach



$$\left.\begin{matrix} 3CuO \\ 2HCy \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2H \\ CuCy + Cu^2Cy \\ O \end{matrix}\right.$$

unter Ausscheidung von Wasser zu Kupfercyanürcyanid und zu thätigen Sauerstoff umsetzten, welcher letztere dann auf das Guajac wirke.

Setzt man jedoch zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes mit schwacher Säure (z. B. Essigsäure) freie Blausäure, so schlägt sich bekanntlich grünes Kupfercyanid $= CuCy$ nieder, was dann unter dem Einfluss von etwas Salzsäure, schwefliger Säure etc. einfach in farbloses Kupfercyanür und freies Cyangas gespalten wird, und liegt daher in der Erklärung obiger Reaction auf Guajac noch etwas Unsicheres.

6. *Phönixessenz* ist eine Lösung von wolframsaurem, kieselsaurem und phosphorsaurem Natron in Wasser (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1132), welche Marcus Perales zum Schwerverbrennlichmachen von Papier, Geweben etc. feilbietet und sich hat patentiren lassen. Ein zweckmässiges Mittel dieser Art kann man sich selbst bereiten, wenn man 15 Theile krystallisirtes wolframsaures Natron, 10 Theile flüssiges ungefärbtes Wasserglas und 3 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron in 35 Theilen Wasser auflöst. Zum Steifen der Gegenstände benutzt man nebenbei nicht Gummi, sondern Stärkekleister. In England wird eine solche Lösung sehr billig verkauft und allgemein angewandt.

7. *Yeast-Powder* (Hefenpulver) der Nordamerikaner. Bekanntlich wird das Aufgehen des mit Wasser und dem Oberhefe enthaltenden Sauerteig zusammen gekneteten Mehls zu Brodteig dadurch bewirkt, dass die Hefe den vorhandenen Zucker in Kohlensäure, welche das Aufblähen der Masse bewirkt, und in Weingeist zerfallen lässt, welcher letztere dann beim Backen weggeht. Wagner (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1134) berechnet nun, dass dadurch von den Bestandtheilen (Zucker) des Mehls 2 bis 4 Proc. im Gewicht ganz verloren gehen, und im ganzen Zollverein von dem Weingeist 40 bis 50 Millionen Liter ungenützt in die Luft gejagt würden, welche einen Werth von 11 bis 14 Millionen Thaler hät-

ten. Diesen ungeheuren Verlust hat man längst eingesehen und daher schon vor Jahren empfohlen, die Backöfen so zu construiren, um den weggehenden Weingeist beim Backen aufzufangen, worüber auch wohl Versuche gemacht worden sind, die aber zu keiner allgemeinen Einführung solcher Oefen geführt haben und fast ganz vergessen erscheinen, vielleicht wegen unvorhergesehener Hindernisse und anderseitiger Erschwerungen, zumal bei der ungeheuren Anzahl von Privat-Backöfen.

Dagegen hat sich nun in der neueren Zeit, namentlich in Nordamerika und England schon sehr allgemein ein Verfahren geltend gemacht, was dem Verlust an Zucker gleich von vorn herein vorbeugt, und welches darin besteht, dass man dem Mehl und Wasser, anstatt der Hefe, einen Zusatz macht, der in der Masse die Kohlensäure entwickelt, welche zum sogenannten Aufgehen des Brodteiges erforderlich ist. Zu diesem Zusatz sind nun bereits verschiedene Substanzen empfohlen und angewandt worden, namentlich Pottasche oder Soda mit saurer Milch (wovon Lebküchner zu allererst Gebrauch machten), ferner Natronbicarbonat und Salzsäure oder saurer phosphorsaurer Kalk oder Weinsäure oder Weinstein. In Nordamerika benutzte man zu Anfange fast allein und daher theilweise auch noch jetzt das Natronbicarbonat mit saurem phosphorsauren Kalk nach dem Vorschlage von Horsford, und gegenwärtig machen die Fabriken unter dem Namen *Yeast-Powder* ein ungeheures Geschäft mit einer Mischung von Natronbicarbonat und Weinsäure, der gewöhnlich etwas Mehl oder Kleie zugesetzt worden ist. Man verwendet dazu auch kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz).

Liebig hat Natronbicarbonat und eine äquivalente Menge von Salzsäure dazu empfohlen, um damit nicht blos die Kohlensäure zu entwickeln, sondern auch das Kochsalz zu erzeugen, was man ja ohnehin dem Brodteig zuzusetzen pflegt und dadurch ohne weitere Kosten bekommt.

Dauglish bereitet in London ein sogenanntes *Luftbrod* (aërated bread) auf die Weise, dass er in ähnlicher Art, wie in Mineral wasser-Fabriken, Kohlensäuregas entwickelt, damit Wasser unter Druck übersättigt, mit diesem dann ebenfalls unter Druck das Mehl zu Brodteig verarbeitet und denselben backt, wobei die viele Kohlensäure sich Luft macht und den Teig auftreibt. Dem Brodteig wird eine zweckmässige Menge von Kochsalz zugesetzt, weil das Brod sonst fade schmecken würde, mit demselben aber schon so beliebt worden ist, dass die Bereitung dieses Luftbrods zu den prosperirenden Industriezweigen in England gehört, und ist auch diese gewiss zweckmässigste Brodbereitung bereits 1858 durch Wimmer in Wien eingeführt worden.

7. *Minargent* ist (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1268) eine Legirung von 1000 Theilen Kupfer, 700 Theilen Nickel, 50 Theilen Antimon und 10 Theilen Aluminium. Sie soll an Weisse, Ductilität, Klangfähigkeit und specifischer Schwere dem Silber etwas

nachstehen, dagegen an Dauerhaftigkeit, Glanz und Haltbarkeit der weissen Farbe dasselbe weit übertreffen.

8. *Künstliche Weine.* Zur Bereitung eines Gährungsproducts, woraus dann leicht zahlreiche Weine hergestellt werden können, gibt Huck (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1341) die selbst erprobte folgende Vorschrift:

Man löst 20 Pfund Stärkezucker in 100 Pfund heissem Wasser, setzt unter Umrühren $^1/_4$ Pfund phosphorsaures Natron, $^1/_2$ Pfund Weinsäure, $^1/_4$ Pfund weinsaures Kali (Weinstein?) und $^1/_4$ Pfund Kochsalz hinzu, bringt die Mischung in ein Eimergebinde, fügt noch $1^1/_2$ Pfund klein gehackte und in den Zustand der Gährung versetzte Rosinen hinzu, und lässt das lose verschlossene Gebinde an einem Ort stehen, dessen mittlere Temperatur $+15^0$ beträgt. In der Mischung tritt dann bald Weingährung ein, und nach 8 bis 10 Wochen ist sie beendet. Man löst nun $^1/_8$ Pfund Gerbsäure in etwas von der gegohrenen Flüssigkeit auf, setzt die Lösung der ganzen Flüssigkeit zu, lässt klären, zieht das klare Liquidum vom Bodensatz ab, bringt dasselbe in ein anderes stets voll zu erhaltendes Fass an einen kühlen Ort und behandelt es dann in derselben Art weiter, wie alle jungen Naturweine.

Durch geeignetes Vermischen mit den sogenannten Wein-Essenzen des Handels kann man aus diesem Product leicht beliebige Weinsorten herstellen.

9. *Glyconinum.* Ist ein in Spanien sehr beliebtes äusseres Arzneimittel, welches nach dem „Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VII, 300“ ganz einfach durch Zusammenreiben von 5 Theilen *Glycerin* und 4 Theilen *Eigelb* erhalten wird.

Das Gemisch hat Honigconsistenz, fühlt sich salbenartig an, verändert sich nicht an der Luft und bildet auf der Haut einen firnissartigen Ueberzug, unter welchem die Wunden von der Luft abgeschlossen werden und daher gut heilen.

10. *Glyceloeum* s. *Glyceleaeum* ist dagegen ein von Grove (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 270) angeblich sehr zweckmässig befundenes Excipiens für Salbenmischungen, welches auf die Weise erhalten wird, dass man 15 Theile des beim Pressen vom fetten Mandelöl erhaltenen Presskuchens von süssen Mandeln zu einem feinen gesiebten Pulver bringt und damit durch Reiben 30 Theile Glycerin und 90 Theile Olivenöl gleichförmig vereinigt.

Das Product ist eine weiche, halbgelatinöse Masse, die mit Wasser leicht zu einer Emulsion angerieben werden kann.

Durch das Oel wird das Anziehen von Feuchtigkeit und eben dadurch wiederum ein Verderben der Mischung verhindert. Durch die Körperwärme wird es ebenfalls nicht verändert.

Die Mischung kann als Excipiens für viele äussere und innere Arzneikörper dienen, nur sind dabei solche Substanzen zu vermeiden, welche darin das Albumin coaguliren.

Mit diesem sehr haltbaren Präparat wird beabsichtigt, die sogenannte (Jahresb. für 1860 S. 161)
Unguentum Glycerini zu verdrängen und zu ersetzen, weil dieses Präparat in seiner Haltbarkeit weit nachstehen soll.

11. *Driffield Oils.* Die Original-Vorschrift dazu von Sherwood aus Driffield in Yorkshire wird in den „Industrieblättern von Hager & Jacobsen V, 206" mitgetheilt, und nach derselben erhalten, wenn man Olivenöl mit frischem Wermuth, Sadebaum und Wohlverlei kocht und das wieder abgeschiedene Oel mit etwa $^1/_{60}$ seines Gewichts eines Gemisches der Oele von Rosmarin, Thymian und Wachholdern vermischt.

12. *Balsamum Rigense Kunzenii.* Für diesen *Rigaer Balsam* theilt Hager (Centralhalle IX, 433) jetzt die folgende Original-Vorschrift mit:

R. Flor. Chamomillae
„ Lavandulae
Herba Absinthii
„ Majoranae
„ Menthae crispae
„ Origani vulgaris
„ Rorismarini
„ Salviae
„ Levistici
„ Serpylli
„ Tanaceti
„ Saturejae
Rad. Calami
„ Angelicae
Fruct. Juniperi ana 200 Grammata
Concis. cont. superfundantur Spirit. Frumenti
(60—70%) 55 Liter,
tum destillent Liter 33, quibus admisceantur
Tincturae Croci 100 Grammata
parata ex Croci 12 Grammat.

13. *Argentine Water* ist eine im Handel vorkommende Flüssigkeit zum Versilbern von Kupfer und Messing, welche nach Schirlitz (Industrieblätter von Hager & Jacobsen V, 80) erhalten wird, wenn man 7 Loth Silber in Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit mit einer Lösung von 2 Pfund Cyankalium in 25 Pfund Wasser vermischt. Die Flüssigkeit muss gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Für die Versilberung verdünnt man 1 Theil dieser Flüssigkeit mit 2 Theilen Wasser und legt die Gegenstände von Kupfer oder Messing oder von mit diesen Metallen überzogenen Eisen hinein, bis sie gehörig versilbert sind, worauf man dieselben mit trockner Schlämmkreide abreibt.

Eine gut versilbernde Flüssigkeit wird auch nach Hager & Jacobsen erhalten, wenn man $^1/_2$ Loth Chlorsilber in 4 Loth Ammoniakliquor löst und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von $2^1/_2$ Loth Cyankalium, $2^1/_2$ Loth krystallisirten kohlensauren Natron und 1 Loth Kochsalz in 72 Loth heissem Wasser vermischt, das Gemisch eine Viertelstunde kocht und filtrirt.

Eine nicht so giftig wirkende Flüssigkeit zum Versilbern wird endlich nach Kuhr (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter) erhalten, wenn man 1 Theil Höllenstein in 18 bis 20 Theilen Wasser löst, dann $^1/_2$ Theil Salmiak zufügt, nach Lösung desselben weiter noch 2 Theile unterschwefligsaures Natron zusetzt und die klare Flüssigkeit schliesslich noch mit 2 Theilen Schlämmkreide vermischt. Will man damit versilbern, so giesst man die Mischung gut durchgeschüttelt aus und reibt sie mittelst eines Pinsels oder Lappens zweckmässig auf den metallenen Gegenständen, welche dadurch rasch versilbert werden.

Dynamid oder *Dynamit* ist nach Fuchs (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter V, 39) die mit Nitroglycerin getränkte Infusorienerde, wie sie bei Oberohe, unweit Uelzen im Lüneburgschen vorkommt. Dasselbe scheint sehr bedeutungsvoll zu werden (am angef. O. S. 127 und 153), indem es nicht so gefahrvoll ist, wie bekanntlich das Nitroglycerin allein, und zum Sprengen etc. doch sehr anwendbar ist.

Glucoinosein ist ein Weinverbesserungsmittel, welches nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 147) aber nur eisenhaltigen Kalk betrifft, den man mit Wasser zu pulverförmigem Hydrat gelöscht und etwas Kohlensäure hat anziehen lassen, und wovon man das Pfund für 1 Thaler (!) verkauft. Saurer Wein verliert dadurch offenbar seine Säure, aber man könnte dieses Mittel doch ungleich billiger haben, als im Geheimhandel.

Schwarze unauslöschliche Tinte. Zu einer solchen gibt Puscher (N. Jahrbuch der Pharmac. XXX, 41) die folgende Vorschrift: Man reibt 1 Drachma Anilinschwarz mit einer Mischung von 60 Tropfen concentrirter Salzsäure und $1^1/_2$ Loth Alkohol bis zur Lösung zusammen, und vermischt die erhaltene tief blaue Flüssigkeit mit einer heissen Lösung von $1^1/_2$ Drachma Gummi arabicum in 6 Loth Wasser. Die Tinte greift Stahlfedern nicht an und kann weder durch starke Mineralsäuren noch durch starke alkalische Laugen ausgelöscht werden. — Verdünnt man ferner die Anilinschwarzlösung in Alkohol und Salzsäure (anstatt mit der Gummilösung) mit einer Lösung von $1^1/_2$ Loth Schelllack in 6 Loth Spiritus, so hat man einen Anilinlack, der sich nach dem Auftragen auf schwarzgebeitztes Holz, Messing, Leder durch eine ausserordentliche Schwärze auszeichnet.

Zu einer anderen unauslöschlichen schwarzen Tinte wird die Vorschrift aus der „Würzb. gemeinnützigen Wochenschrift 1868

S. 185" in dem „N. Jahrbuch für Pharmac. XXX, 39" mitgetheilt. Sie besteht aus 2 Flüssigkeiten: die *eine* ist eine Lösung von 8,52 Theilen krystallisirten Kupferchlorid, 10,65 Theilen chlorsaurem Natron und 5,35 Theilen Salmiak in 60 Theilen Wasser; die *andere* ist eine Lösung von 20 Theilen salzsaurem Anilin in 30 Theilen Wasser, versetzt mit 10 Theilen Glycerin und 20 Theilen einer (aus 1 Theil Gummi und 2 Theilen Wasser bereiteten) Gummilösung. Beide Flüssigkeiten werden gesondert aufbewahrt, und nur erst beim Gebrauch vermischt man 1 Theil von der ersteren mit 4 Theilen von der letzteren. Die Züge mit derselben erscheinen anfangs schwach grün, aber sie werden dann bald schwarz, namentlich rasch an einem wärmeren Orte, und sie können dann nur mit dem Gewebe des Papiers etc. selbst zerstört werden.

Desinfectionsmasse von Süvern wird, wie Hager & Jacobsen (Industrieblätter V, 62) mittheilen, erhalten, wenn man 100 Theile Kalk mit Wasser zum Brei löscht, dabei während des Brausens rührt und mit 15 Theilen Steinkohlentheer innig vereinigt. Nach dem Erkalten vermischt man den Brei noch mit 15 Theilen Chlor-Magnesia, nachdem sie in einem geschlossenen Gefässe in Wasser aufgelöst worden ist. Für die Anwendung wird der Brei noch mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt.

III. Toxicologie.

Von

Dr. **A. Husemann,**
Professor der Chemie und Physik in Chur.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Büchting, Adolph, Bibliotheca pharmacologica et toxicologica oder Verzeichniss aller auf dem Gebiete der Arzneimittellehre und Giftlehre in den letzten 20 Jahren 1848—1864 im deutschen Buchhandel erschienenen Bücher und Zeitschriften. Ein bibliographisches Handbüchlein für Aerzte und Buchhändler. Mit einem ausführlichen Sachregister. Nordhausen, A. Büchting. 36 pp. in 12.
2. Dragendorff, Georg, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. St. Petersburg. 1868. Verlag der Kaiserlichen Hofbuchhandlung H. Schmitzdorff (Karl Röttger). VI und 426 pp. in 8. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.
3. Tardieu, Ambroise, Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement, avec la collaboration de Roussin, Z. pour la partie de l'expertise médico-légale rélative à la recherche chimique des poisons.

Avec deux planches et 53 figures intercalées dans le texte. Paris. J. B. Baillière et fils. XXII u. 1072 pp. in 8. 1867.

4. Theile, Fr. Wilh. und Ludwig, Hermann, Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung dargestellt von Tardieu, Ambroise. Der gerichtlich-chemische Theil bearb. von Roussin, Autorisirte deutsche Ausgabe mit 27 xylographischen Abbildungen. Erlangen, Ferdinand Enke. XIII u. 598 pp. in gr. 8.

5. Chevallier, A., Traité de Toxicologie et de Chimie judiciaire. Paris 8. (Anhang zu Journal de Chimie méd. 5 Sér. IV. Mai. u. s. w.)

6. Werber, W. J. A., Lehrbuch der speciellen Heilmittellehre für Vorlesungen und zum Selbststudium. Erlangen. Ferdinand Enke. XVI und 416 pp.

7. Schroff, Carl von, Lehrbuch der Pharmacologie. Mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen Pharmacopoe vom Jahre 1869. Dritte vermehrte Aufl. Wien, Wilh. Braumüller. XVI u. 705. pp. 1869.

8. Gubler, Adolphe, Commentaires thérapeutiques du Codex medicamentarius, ou histoire de l'action physiologique et des effets thérapeutiques des médicaments inscrits dans la Pharmacopée française. Paris, J. B. Baillière et fils. VII u. 758 pp. in 8.

9. Garrod, Alfred B., Essentials of Materia medica and therapeutics. 3rd ed., revised and much enlarged. London, Walton. XXXI u. 470 pp. in 8.

10. Neligan's Medicines: their uses and mode of administration. By Rawdon Macnamara. Including a complete conspectus of the British Pharmacopoeia; an account of our remedies, and an appendix of formulae. 7th edit. Dublin, Fannin, Longmanns. XLI und 934 pp. in 8.

11. Royle, J. Forbes and Frederick W. Headland, Manual of Materia medica and therapeutics, including the preparations of the British Pharmacopoeia (1867) and many other approved medicines; 3th ed. Churchill. VIII u. 824 pp. in 8.

12. Stille, Alfred, Therapeutics and Materia medica. 3rd. ed. Philadelphia, 2 vols. in 8.

13. Wood, George B., Treatise on therapeutics and pharmacology or Materia medica. 2d. ed. Philadelphia. 2 vols. XX u. 1828 pp. in 8.

14. Owen's conspectus, or student's remembrancer. Showing in a tabular form the latin names (with its correct termination) of each article as in the British Pharmacopoeia, 1867, its English name together with its synonymes; with a list of preparations into which it enters and its proportions thereto; to which are added the dose, operation and use, specific gravity and chemical composition. Articles newly admitted to the Pharmacopeia, as well, as those in which any change has taken place, either in name or composition are clearly distinguished. Interloaved with ruled paper. Longmans. 64 pp. in 8.

15. Wittstein, G. C., Taschenbuch der Geheimmittellehre. Eine kritische Uebersicht aller der jetzt untersuchten Geheimmittel. 2. verb. Aufl. Nördlingen, Beck. VI u. 204 pp. in 8.

16. Richter, H. E., Arznei-Taschenbuch zur Pharmacopoea germanica. Dresden. Meinhold & Söhne.

17. Bouchardat, A., Nouveau formulaire magistral; précédé d'une notice sur les hôpitaux de Paris, de généralités sur l'art de formuler etc. 15e édition, augmentée de formules nouvelles. Paris, Germer-Baillière. VII u. 605 in 18.

18. Chernoviz, Pedro-Luiz-Napoleao, Formulario ou guia medica que contem a descripçao dos medicamentos, suas doses, etc. Octava ediçâo, reformada e consideravelmente augmentada. 183 figuras inintercaladas no texto. Paris, l'auteur. XII u. 960 pp. in 18.

19. Dispensatorio, farmaceutico, accomodato ai bisogni, agli usi ed all' economia dell' Ospedale Maggiore di Bergamo. Bergamo, tip. Bolis. 88 pp. in 8.

20. Schivardi, Plinio, Agenda formulario per i medici e chirurgi d'Italia compilato. Milano, tip. Redaelli 16.

21. Journal de pharmacologie, publié par la Société des sciences médicales et naturelles de Bruxelles, sous la direction d'un comité composé de MM. les docteurs Van den Corput, rédacteur principal; Crocq, Janssens, L. Martin et Riecken. Bruxelles.

22. Himly, C., Mit kurzen Bemerkungen begleitete Aufzählung der in der letzten Reihe von Jahren in dem chemischen Laboratorio der Universität zu Kiel vorgenommenen wichtigeren chemischen Untersuchungen und Arbeiten. Separat-Abdruck aus der Chronik der Universität Kiel vom Jahre 1867 nebst Vorwort. Kiel. 21 pp. in 4.

Das Werk von Dragendorff (2) muss als eine sehr hervorragende Erscheinung auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie bezeichnet werden. Der Verfasser hat die sich gestellte Aufgabe, die wichtigeren Methoden, welche zur Abscheidung und Nachweisung der Gifte von der heutigen Chemie geboten werden, zu erörtern und kritisch zu beleuchten, mit Glück gelöst, und dabei gleichzeitig Gelegenheit gefunden, die Ergebnisse zahlreicher eigener Untersuchungen zu verwerthen. Die Einleitung enthält allgemeine Regeln über das bei der Uebernahme von Untersuchungen von den Experten zu beobachtende Verfahren, sowie ausführliche Angaben über die Prüfung der wichtigeren Reagentien auf ihre Reinheit. Hieran reiht sich eine kurze Erörterung von Vorproben, denen das zu untersuchende Material unterworfen werden muss, um Anhaltspunkte für den einzuschlagenden Gang der Untersuchung zu gewinnen, und endlich folgt auf 389 Seiten die specielle Besprechung der einzelnen, in Gruppen geordneten Gifte. Einen allgemeinen, die Auffindung aller oder doch der meisten bekannteren Gifte in's Auge fassenden Gang hat der Verfasser nicht aufgestellt, da er der Ansicht ist, dass die wissenschaftlichen Grundlagen dafür noch nicht vollständig vorhanden sind. Dies zugebend, hätten wir dennoch gewünscht, es wären wenigstens darüber bestimmte Angaben gemacht worden, in welcher Reihenfolge auch die Gifte in solchen, doch gewiss nicht selten vorkommenden Fällen zu prüfen ist, wo weder eine Theilung des Untersuchungsobjectes in einer Anzahl getrennt zu untersuchender Parthieen, noch ein theilweiser Verbrauch desselben für zahlreiche Vorproben, die ohnehin, wenn mit zu geringen Mengen angestellt, günzlich irre führen, zulässig erscheint, und wo andererseits auch aus den die Vergiftung begleitenden Umständen keine bestimmten Anhaltspunkte über die Natur des Giftes hergeleitet werden können. Wir sind der Meinung, dass die Brauchbarkeit des Buches dadurch gewonnen hätte.

Die Anzahl der im Einzelnen berücksichtigten Gifte ist grösser, als in den bis jetzt vorhandenen Werken ähnlicher Art. Sie werden, in 8 Abtheilungen zusammengestellt, in folgender Reihenfolge abgehandelt: 1) Gifte aus der Zahl der schweren Metalle; 2) Gifte aus der Zahl der Alkalien und alkalischen Erden; 3) Ammoniak, Derivate desselben und Nitrokörper; 4) Anaesthetica, Alkohole, Aether, Oele, Harze etc.; 5) Alkaloide; 6) Säuren; 7) Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide; 8) Phosphor. In jeder Abtheilung werden der Besprechung der Gifte im Einzelnen allgemeine Bemerkungen über Wirkung und Abscheidung vorangeschickt. Bei den metallischen Giften und den Alkaloiden ist auch ein systematischer Gang zur Auffindung dieser Giftstoffe aufgestellt worden, von denen der für die Alkaloide auf den zahlreichen eignen Arbeiten des Verfassers über den Nachweis und die Trennung derselben fusst. Ausser den speciell zum Ressort der gerichtlichen Chemie gehörenden Fragen hat bei den einzelnen Giften auch die Wirkungsweise und der Sektionsbefund Berücksichtigung gefunden. Mit grosser Vorliebe und ganz besonderer Gründlichkeit sind die Alkaloide behandelt worden. Hier stand dem Verfasser ein reiches Feld eigner Erfahrungen zu Gebote, von denen ein Theil auf diesem Wege zuerst in die Oeffentlichkeit gelangt. So begegnen wir u. a. zahlreichen Versuchsreihen über das Verhalten der Alkaloide gegen Reagentien, die vielerlei Ungenauigkeiten und

Irrthümer älterer Angaben berichtigen und manche neue Reaction in die Wissenschaft einführen.

Diese Andeutungen werden genügen, den reichen Inhalt eines Werkes erkennen zu lassen, das Gerichtschemikern, Aerzten und Apothekern als ein zuverlässiger Rathgeber bei allen gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit Recht empfohlen werden kann.

Die mit kurzen Anmerkungen begleitete Aufzählung der Kieler Laboratoriums-Arbeiten von Himly (22) gibt Notizen über diverse medicoforensische Untersuchungen des Verfassers, auf deren ausführliche Mittheilung wir verzichten müssen, da die benutzten Methoden zum Nachweise des Vorhandenseins an Giften leider niemals angegeben werden und die Rücksicht auf den Raum die Vermeidung jeder überflüssigen Casuistik gebietet. Die Mehrzahl der Untersuchungen betrifft Arsen- und Phosphorvergiftungen; von besonderem Interesse dürfte nur ein Fall sein, wo das Superarbitrium Himly's als Todesursache bei einem Kinde das Einathmen von Bromdämpfen ermittelte, während die ersten Sachverständigen auf Grund des Vorhandenseins gelber Flecke auf den Kleidungsstücken eine Salpetersäureintoxication diagnosticirt hatten.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. De Lavaysse, Léon, Étude physiologique et thérapeutique de l'oxygène. Thèse. Paris. 1864. 98 pp.
2. Dewar, James, On the application of sulphurous acid, gaseous and liquid to the prevention, limitation and cure of disease. With cases illustratives of the advantages to be derived from its employment. 8th ed. 45 pp. in 8.
3. Guigues, Gustave, De l'action physiologique et thérapeutique de l'iode. Thèse. Paris. 40 pp.
4. Pied, Louis-Joseph-Édouard, De l'iode et des préparatiens iodées au point de vue physiologique et thérapeutique. Thèse. Paris. pp. 32.
5. Gaudeffroy, Paul-Anthime, De l'emploi de l'iodure de potassium dans le tremblement mercuriel et la paralyse saturnine. Thèse. Paris. pp. 54. 1867.
6. Hutet, P., Note sur le café iodé, ou de l'emploi de l'iode à l'état de combinaison avec le café torréfié. Lyon. 7 pp. in 8.
7. Gasselin, Alfred, Du brome et des bromures. Thèse. Paris. pp. 55. 1867.
8. Martin-Damourette et Pelvet, Étude expérimentale sur l'action physiologique du bromure de potassium. Paris. 8. 55 pp.
9. Marchand, René, Étude physiologique et thérapeutique sur le bromure de potassium. Thèse. Paris. pp. 32.
10. Salingré, Rich. Waldemar, Om akut fosforförgiftning. Helsingfors.
11. Gourbeyre, Prosper-Felix, Essai sur l'emploi thérapeutique du phosphore. Thèse. Paris. pp. 54.
12. Hilbck, Clemens, Die acute Phosphorvergiftung. Diss. Berlin. pp. 32 in 8. 1867.
13. Wolfs, Jean, Einiges über den pathol.-anatom. Befund in den Organen bei der acuten Phosphorvergiftung, zusammengestellt nach den Obductionsberichten der Jahre 1861—1868 aus den Journ. des hies. path. Instituts. Diss. Berlin. pp. 32 in 8.
14. Hasselhorst, Bertram, Ueber acute Phosphorvergiftung. Dissert. Berlin. pp. 32 in 8.
15. Davidsohn, Hermannus, De intoxicatione phosphorica acuta. Diss. Berolini. 30 pp. in 8.
16. Bellini, Ranieri, Prof. di Tossicologia sperimentale nel R. Istituto di Firenze, Dei sintomi, dello andamento, della diagnosi, della prognosi e della cura dello avelentamento prodotto dal fosforo. (Estratto dallo Sperimentale del Gennaio e Febbraio 1868.) Firenze. 43 pp.

17. Dujardin-Beaumetz, G., Sur l'emploi du phosphore en médécine et en particulier dans le traitement de l'ataxie locomotrice progressive. Paris. 28 pp. in 8.
18. Lolliot, J., Étude physiolog. de l'arsénic, applications thérapeut. Paris.
19. Lebahn, Wilhelm, Ein Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Kakodylsäure. Diss. Rostock. 37 pp.
20. Coze, Vital, Étude sur un nouveau mode d'emploi externe du tartre stibié. Thèse. Strasbourg. 29 pp. 1867.
21. Lombart, Albert, Du nitrate d'argent, de son action locale et de son emploi en chirurgie. Thèse. Paris. 64 pp.
22. Blomberg, Anton, Gabriel, Några ord om quicksilfrets absorption af organismen. Helsingfors. 1867. 66 pp.
23. Völker, Otto, Ueber die Wirkung der Einspritzungen, welche Prof. K. Thiersch zur Heilung bösartiger Neubildungen empfohlen hat. (Argentum nitricum.) Diss. Greifswald. 56 pp. in 8. 1867.
24. Pinet, F., De l'action locale du nitrate d'argent de ses applications thérapeutiques. Thèse. Paris. 60 pp.
25. Pappenheim, L., Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchwasser. Berlin. 129 pp. in 8.
26. Hitzig, Eduard, Studien über Bleivergiftung. Berlin. 72 pp. in 8.
27. Bermel, Matthias, Ueber Bleivergiftung. Diss. Berlin. 32 pp. in 8.
28. Martin, Gentien-Prosper, Préparations et usages thérapeutiques du fer. Thèse. Paris. 28 pp.
29. Aubrun, Eugène, Du perchlorure de fer, ses applications thérapeutiques principalement dans la diphthérie. Thèse. Paris. pp. 104. 1867.
30. Zuccarello-Patti, M., Notizie sopra scirropo ferruginoso di China rossa e sulle nuove preparazioni tanniche proto-jodo-ferrate. Catania. 24 pp. in 8.
31. — Notizie sopra lo scirropo ferruginoso di China rossa inalterabile allo Joduro ferroso. 8 pp. in 8.
32. Czarlinski, Eugen von, Einige Untersuchungen über die Resorptionsgeschwindigkeit und die Aufenthaltsdauer des Kaliumeisencyanür im thierischen Körper an Kaninchen. Diss. Greifswald. 44 pp. in 8. 1867.
33. Ruspini, Giovanni, Citrato di ferro e di ammoniaca; della sua preparazione e della sua applicazione terapeutica contro il cholera. Milano. 1867. 8.
34. Becker, Christian August, Der Boracit, das Geheimmittel des Paracelsus gegen den Stein, zweite verbesserte Auflage, vermehrt mit einer praktischen Abhandlung über die Anwendung des Boracitsalmiaks und der borcitronensauren Magnesia gegen Nierenstein, Harngries, Steinschmerzen, Blutharnen und Blasencatarrh. Mühlhausen in Thüringen. 41 pp. in 8.
35. Dusart et Blache, R., Recherches sur l'assimilation du phosphate de chaux et sur son emploi thérapeutique. Paris. 15 pp. in 8.
36. Mérandon, Léopold, Action physiologique et thérapeutique des sels de potasse. Thèse. Paris. 38 pp.
27. Kemmerich, Eduard, Ueber die physiologische Wirkung der Fleischbrühe als Beitrag zur Lehre von den Kalisalzen. Bonn. Diss. 33 pp.
38. Barbier, E., Du bicarbonate de soude, ou les sels Vichy appliqués à l'hygiène et au traitement des maladies de l'estomac. Vichy. 18. 41 pp.
39. Kirchhoffer, Jul. Fr., Die Vergiftung durch Leuchtgas. Dargelegt durch Experimente, mit besonderer Berücksichtigung der Mikroskopie uud Spektralanalyse. Herisau. gr. 8. IV. und 141 pp.
40. Huchzermeyer, Fritz, Ueber Kohlendunstvergiftung. Dissertation. Berlin. 32 pp.
41. Lelorrain, H., Des accidents déterminés par l'oxyde de carbone. Thèse. Strasbourg.
42. Roger, Jules, Étude physiologique et thérapeutique de l'acide carbonique. Thèse. Paris. pp. 136. 1867.

43. Gourdon, Paul, De l'intoxication par le sulfure de carbone. Thèse. Paris. 30 pp. 1867.
44. Munier, De l'alcool en thérapeutiqe. Troyes. 43 pp. in 8.
45. Pascal, Charles, De l'alcoolisme et de son influence sur le développement et la marche des maladies. Thèse. Nimes. 83 pp.
46. Audhoui, Victor, Pathologie générale de l'empoisonnement par l'alcool. Thèse. Paris. 132 pp.
47. Decuignières, Considérations générales sur la fabrication du cidre et sur ses propriétés hygiéniques. Clermont, 19 pp. in 8.
48. Millet, Jules-Émile, Du bichlorure de méthylène comme agent anesthésique général. Thèse. Strasbourg. 38 pp.
49. Gayet, Rapport sur les cas de mort survenus à Lyon depuis la découverte de l'anesthésie, et qui peuvent être mis à la charge de l'éther. Lyon. 46 pp. in 8.
50. Rump, Chr., Ueber die Prüfung des Chloroforms auf fremde Beimischungen. Ueber dessen Verhalten zum Lichte und Vorschläge zur stets sicheren medicinischen Anwendung desselben, für Aerzte, Apotheker und Fabrikanten. 15 pp.
51. The History of anaesthetics from an American point of view. 8.
52. Brugerolle, Jean-Alfred, Réflexions sur les accidents attribués aux inhalations de chloroforme et d'éther. Thèse. Paris. 52 pp.
53. Storch, C., Anästhetica fra Retslaegens og Toxikologiens Standpunkt. Concurrenceafhandling for en Docentpost i Medicina forensis og Hygiene. 110 pp. in 8.
54. Scheinesson, Jeannot, Untersuchungen über den Einfluss des Chloroforms auf die Wärmeverhältnisse des thierischen Organismus und den Blutkreislauf. Diss. Dorpat. 81 pp. in 8.
55. Krüger, Karl, Chloroformtod. Diss. Berlin. 32 pp. in 8.
56. Lacassagne, Alexandre, Effets psychologiques du chloroforme. Thèse. Strasbourg. 52 pp. 1867.
57. Guillemin, Alphonse-Robert, De l'action des anesthésiques sur l'organisme humain. Thèse. Stasbourg. 30 pp.
58. Parisel, Francisque, Propriétés thérapeutiques de l'acide picrique et spécialement de son emploi comme succédané du sulfate de quinine. Thèse. Strasbourg. 30 pp.
59. Picard, Henri, De l'acide cyanhydrique. Thèse. Paris. 90 pp.
60. Urner, Friedr. Albert, Ueber die Chloressigsäure als Aetzmittel. Diss. Bonn. 43 pp. in 8.
61. Mossel, Jules-Marc-André, Essai sur la veratrine. Paris. Thèse. 96 pp.
62. Linon, Léon-Jacques-Isidore, Essai sur le veratrum viride comme agent antipyrétique. Thère. Strasbourg. 63 pp.
63. Masing, P. G. A., Beiträge für den den gerichtlich-chemischen Nachweis des Strychnins und Veratrins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Diss. Dorpat. 53 pp. in 8.
64. Ray, Gebhard, Studien über Pharmakologie und Pharmakodynamik des Oleum Pini aethereum (Oleum templinum). Tübingen. 101 pp. in 8.
65. Boyer, G.-Albert, De la térébenthine son emploi dans quelques maladies. Thèse. Paris. 72 pp. 1867.
66. Lelion, Charles-Marie, Étude physiologique et thérapeutique de la digitale. Thèse. Paris. 116 pp. 1867.
67. Roze, M. L., La menthe poivrée, sa culture en France, ses produits, falsifications de l'essence et moyens de la reconnaître. Paris. 46. pp.
68. Buignet, H., Recherches sur la constitution chimique de la manne en larmes. Paris. 8. 26 pp.
69. Fageret, Mathieu, Du tabac, son influence sur la respiration et la circulation. Thèse. Paris. 32 pp. 1867.
70. Stugocki, J. L., Du tabac, de son influence sur la santé et les facultés intellectuelles. Thèse. Paris. 102 pp. 1867.
71. Clur, Ernest-Marie, De l'hyoscyamine. Corbeil. 35 pp. in 8.

72. Keuchel, Paul, Das Atropin und die Hemmungsnerven. Diss. Dorpat. 81 pp.
73. Meuriot, André-Isidore, De la méthode physiologique et de ses applications à l'étude de la belladonne. Thèse. Paris. 164 pp.
74. Fraser, Thomas R., On the characters of the Akazga plant and the difference between the structure of its stem and that of Strychnos nux vomica. From the transactions of the Botanical Society, Vol. IX. 1867—1868. Edinburgh. 7 pp in 8.
75. Cazal, Léon du, Du curare et de son emploi thérapeutique. Thèse. Strasbourg. 43 pp. 1867.
76. Saison, F. A., Du bromure de potassium et de son antagonisme avec la strychnine. Paris. 58 pp. in 8.
77. Wenz, Rudolph, Die therapeutische Anwendung der China und ihrer Alkaloide. Tübingen. 188 pp. 1867.
78. Binz, C., Experimentelle Untersuchungen über das Wesen der Chininwirkung. Mit einer Tafel. Berlin. 63 pp.
79. Goyon, Adolphe, Étude physiologique et thérapeutique du sulfate de quinine. Thèse. Paris. 48 pp. 1867.
80. Daupley, Cyr. Édouard, Étude sur le café, ses applications à la médecine. Thèse. Paris. 76 pp. 1867.
81. Teissier, Camille, Du Senecio canicida et de ses applications médicales. Thèse. Paris. 34 pp. 1867.
82. Fayk Bey (G. Della Sudda), Monographie des opiums de l'empire ottoman envoyés à l'exposition universelle de Paris. Paris. 22 pp. in 8.
83. Guilliermond, A., Nouvelle note sur les essais d'opium, présentée à messieurs les membres du jury de l'exposition universelle de l'année 1867. Paris. 7 pp. in 8.
84. Kauzmann, Theodor, Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins und Narcotins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Diss. Dorpat. 95 pp. in 8.
85. Müller, Friedrich Wilhelm, Das Thebaïn. Eine Monographie. Diss. Marburg. 37 pp. in 8.
86. Wachs, Ludwig Otto, Das Codeïn. Eine Monographie. Diss. Marburg. 37 pp. in 8.
87. Pelikan, Eugen, Notiz über lokale Paralyse, durch Saponin und ihm ähnliche giftige Stoffe (Githagin, Senegin etc.) hervorgebracht. St. Petersburg. 9 pp. in 8. (Sep.-Abdr. aus d. Bulletin d. k. Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg.
88. Bonnière, Arsène, Notice sur le guaco et ses préparations hygiéniques et pharmaceutiques, résumé complet des travaux publiés sur cette plante depuis Mutis (1787) jusqu'à nos jours. Du Choléra et du guaco. Paris. 18. 33 pp.
89. Pujol, Paul, Des Ombellifères vireuses indigènes. Thèse. Paris. 44 pp. 1867.
90. Déniau, P. C. Félix, Le silphium (Assa foetida) précédé d'un mémoire sur la famille des ombellifères considérée au point de vue économique, médical et pharmaceutique et d'observations sur les gommes-résines. Paris. XXIV u. 160 pp. in 8.
91. Moréno y Moïz, Thomas, Recherches chimiques et physiologiques sur l'Erythoxylum Coca du Pérou et la Cocaïne. Thèse. Paris. 92 pp.
92. Roeber, Hermann, Ueber die Wirkungen des Calabarextractes auf Herz und Rückenmark. Diss. Berlin. 61 pp.
93. Král, Die freien fetten Säuren thierischer Fettstoffe und die chemische Verbindung der Oelsäure mit Metalloxyden sind wichtige Arzneipräparate. Prag.
94. Goltz, Georg, Wirkungen der Milchsäure auf den thierischen Organismus. Diss. Berlin. 32 pp. in 8.
95. Bergmann, E. Das putride Gift und die putride Intoxication. Dorpat. 63 pp. in 8.

96. Brown, Crum and Fraser, Thomas R., On the connection between chemical constitution and physiological action. Part I. On the physiological action of the salts of the ammonium bases, derived from Strychnia, Brucia, Thebaia, Codeia, Morphia and Nicotia. From the transactions of the royal Society of Edinburgh, Vol. XXV. Edinburgh. 53 pp. in Folio.

a) Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Schwefel.

Vergiftung durch Schwefelwasserstoff. — Dass auch eine Vergiftung durch Schwefelwasserstoff, der sich in dem menschlichen Organismus gebildet hat, erfolgen kann, zeigt ein von H. Senator (Berl. klin. Wchsbhr. 24) beobachteter Fall, wo bei einem in Folge einer starken Mahlzeit an Catarrh des Magens und Darms erkrankten, sonst gesunden Manne sich beim Aufrichten im Bette plötzlich Schwindel, Collapsus mit Blässe von Lippen und Gesicht und sehr frequentem und kleinem Pulse einstellte und gleichzeitig nach Schwefelwasserstoff riechende Ructus auftraten, auch der kurz hernach gelassene Urin eine Visitenkarte schwärzte, obschon er nicht nach Schwefelwasserstoff roch. Es scheint sich hier in den oberen Parthien des Darmcanals der hier in den normalen Darmgasen gewöhnlich nicht vorhandene Schwefelwasserstoff gebildet zu haben, der in Folge der Verminderung der Darmperistaltik nicht auf dem gewöhnlichen Wege entfernt werden konnte und deshalb in das Blut gelangte. Schon früher hat Betz (Memorabilien 1864) eine ähnliche Intoxication berichtet, die im Verlaufe einer längeren Krankheit auftrat und wo Schwefelwasserstoff, Aceton und Ammoniak im Urin gefunden wurden. Senator weist darauf hin, dass unter abnormen Verhältnissen auch andere giftige Producte im Magen und Darm sich bilden können, deren Resorption zu intoxicationsähnlichen Erscheinungen möglicherweise Anlass werden kann, und hebt unter den durch die Beobachtung nachgewiesenen derartigen Substanzen, wozu auch Kohlenoxyd und Aceton gehören, namentlich die Buttersäure, die so häufig bei dyspeptischen Zuständen sich bildet und auf deren Aufnahme in das Blut er den Schwindel bei Dyspepsie (Verdauungsstörung) zurückführt, hervor. Dass die Kohlensäure als normaler Bestandtheil der Darmgase nicht resorbirt wird, rührt daher, weil die Spannung der Kohlensäure im Blute die der Darmkohlensäure überwiegt; indessen kann nach Senator bei Massenproduction von Kohlensäure in den ersten Wegen letztere Spannung so gesteigert werden, dass Resorption erfolgt, wie dies nach Senator bei der bekannten Trommelsucht des Rindviehes nach grünem Klee wahrscheinlich der Fall ist, wo nicht die Compression des Zwerchfells, sondern Kohlensäurevergiftung als Todesursache anzusehen sein soll. Hiernach dürfte nach Ansicht des Referenteu in der letzten Krankheit sich die *Transfusion* (vergl. den Bericht für 1866) als Heilmittel empfehlen.

Ueber eine *Erstickung durch Schwefelwasserstoffgas* lesen wir im Pharmaceutical Journal (March, 1868. — Second Series, Vol. IX No. IX p. 445), dass zwei Arbeiter, denen aufgegeben war, einen Schwefelammoniak enthaltenden Behälter zu leeren, dabei von den aufsteigenden Schwefelwasserstoffgasen überwältigt wurden und umkamen. Die Verunglückten hatten diese Arbeit schon oftmals ausgeführt und einer derselben war 4 Wochen vorher durch die Gase betäubt, aber gerettet. — Im Journ. de Chim. méd. p. 39 wird von Chevallier ein Unglücksfall mitgetheilt, wo mehrere Arbeiter, ohne die nöthigen Vorsichtsmassregeln (Desinfection u. s. w.) anzuwenden, eine Abtrittsgrube ausleerten und beim Transport der Massen ein in der Grube befindliches Brett sich verschob, worauf einer der Arbeiter betäubt hineinfiel und einer seiner Gefährten, der ihm bei völliger Dunkelheit zu Hülfe eilen wollte, ein gleiches Schicksal hatte. Ein anderer Mensch, welcher ihnen zu helfen versuchte, stand auch schon unter dem Einfluss des Gases und musste sich deshalb schleunigst entfernen. Einem vierten sehr muthvollen Cameraden, der sich in die Grube warf, gelang es, die beiden Verunglückten emporzuziehen; jedoch erlag der erste schon nach 8 Stunden seinen Leiden, der zweite war 14 Tage hindurch arbeitsunfähig.

2. Jod.

Ueber das *Verhalten der jodsauren Salze im Organismus* hat Rabuteau (Gazette hebd. de Paris 5 und 8) Studien angestellt, welche die Verbindungen der Jodsäure mit Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Magnesia, Strontiumoxyd, Rubidium-, Kupfer- und Silberoxyd, sowie das jodsaure Chinin betreffen und darthun, dass dieselben während ihres Durchganges durch das Blut des menschlichen oder thierischen Körpers, mögen sie in den Magen oder direct in die Venen gebracht sein, in Jodüre sich umwandeln und als solche, hauptsächlich wohl als Jodnatrium, im Harn und Speichel auftreten. Die Zersetzung war eine vollständige bei Dosen von $^1/_4$ bis $2^1/_2$ Grm., mit Ausnahme des jodsauren Kali, das bei einer Dosis von $2^1/_2$ Grm. Rabuteau in seinem Urin theilweise als Jodat, theilweise als Jodür wiederfand. Bei Application von Cuprum und Argentum jodicum fand sich im Urin Kupfer gar nicht, Silber spurenweise. *Jodsäure* verhält sich wie ihre Salze und findet sich in Urin und Speichel ganz als Jodalkaliverbindung wieder. Man kann mit Schwefelkohlenstoff und schwefliger Säure $^1/_{6000}$ jodsaures Salz im Urin u. a, Flüssigkeiten nachweisen.

Dass ein *Gemenge von jodsaurem Alkalisalz und Jodalkalimetall* auf die Magenschleimhaut reizend wirkt, wie schon früher Leroy und Mialha beobachteten, sah Rabuteau in seiner Praxis, wo der Gebrauch eines nachweislich mit jodsaurem Natron verfälschten Jodnatriums biliöses Erbrechen bedingte, das sofort nach Anwendung reinen Jodnatriums cessirte. Weder jodsaures Kali noch jodsaures Natron irritiren für sich nach R.'s Selbstver-

suchen die Magendarmschleimhaut, so dass diese an sich nicht Schuld an den beobachteten Störungen sein können. Diese trägt vielmehr der Umstand, dass, während weder Jodate noch Jodüre für sich durch verdünnte Salzsäure u. s. w. decomponirt werden, bei Vorhandensein eines Gemenges beider die schwächste Säure im Stande ist, aus der Jodsäure Jod frei zu machen, das dann natürlich irritirend wirken kann. Hieraus erklärt sich auch einfach genug, weshalb ein solches Gemenge von Rabuteau direct bei Hunden in das (alkalische) Blut gebracht werden konnte, ohne Störungen zu verursachen.

3. Brom.

Wie über Jodsäure und jodsaure Salze hat Rabuteau (Gaz. hebd. de Paris. 17) auch über die *Bromsäure* und die *bromsauren Verbindungen* Studien bezüglich deren Verhalten im Organismus angestellt und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass auch die Bromate in Bromüre übergehen, jedoch nur theilweise und erst nach längerer Zeit, so dass in den ersten Stunden Urin oder Speichel bromsaure Verbindungen enthalten, dagegen später Bromüre auftreten, die, was höchst auffallend ist, nach der Darreichung von 1 Grm. noch einen ganzen Monat lang im Urin nachgewiesen werden können. Die Bromate lassen sich schon sehr rasch (in 10 Minuten) im Urin nachweisen, etwas später im Nasenschleim und Speichel. Sie sind nicht so unschädlich wie die Jodate, wenigstens bedingte 1 Grm. bromsaures Kali in 50 Th. Wasser gelöst bei Rabuteau nach 1 Stunde Brechneigung, Magenschmerzen und Erbrechen, das 8 Stunden anhielt und mit Schmerzen in Schläfen und Stirn, Pulsverlangsamung, Diarrhoe und Schwäche sich verband, Rabuteau's Versuche beziehen sich auf bromsaures Natron, Kali, Silberoxyd, Bleioxyd, Chinin und bromsaure Magnesia.

Zum Nachweise des Bromats im Urin färbt Rabuteau den Urin mit etwas schwefelsaurer Indigolösung schwach blau und setzt, um das Brom freizumachen, schweflige Säure zu, wodurch sofortige Entfärbung eintritt. So lässt sich in wässeriger Lösung $^1/_{600000}$ bromsaures Natron, entsprechend $^1/_{1.000000}$ Brom, im Urin etwa $^1/_{300000}$ Natr. bromicum constatiren. Der Nachweis eines Bromürs mittelst Schütteln des mit Chlorwasser oder Salpetersäure versetzten Urins gelingt nur bei Anwesenheit grösserer Mengen, und ist es deshalb rathsam, den Urin zu verdampfen, einzuäschern und die Lösung der Asche in destillirtem Wasser der Probe zu unterwerfen, wo man dann aus 500 Grm. Urin selbst $^1/_{1.500000}$ Bromür nachweisen kann. Da beim Urin des Menschen und Hundes auch beim letzteren Verfahren, wahrscheinlich wegen Verflüchtigung von Brom bei der Incineration, misslingt, so räth Rabuteau, dem zu behandelnden Urin und auch dem Speichel, trotz dessen alkalischer Reaction, ein Stück Natron purum hinzuzufügen.

Merkwürdig ist die im Laufe seiner Studien von Rabuteau gemachte Entdeckung, dass das *Brom im Organismus einen nor-*

malen Bestandtheil bildet und im Urin, dagegen nicht im Speichel, nachgewiesen werden kann, jedoch nur, wenn man grössere Mengen Urin (300—400 Grm.) der Einäscherung unterwirft, nicht bei Incineration von 100 bis 150 Ccm. Man besitzt darin nach Rabuteau ein Mittel, das normale Brom von dem eingeführten (eliminirten) zu unterscheiden. Woher das normale Brom stammt, hat Rabuteau noch nicht ermittelt; er fand es im Seesalz und im plastischen Thon von Issy bei Paris, dagegen bislang nicht im Trinkwasser. Auch Jod ist wahrscheinlich nach Rabuteau's Untersuchungen ein normaler Bestandtheil des menschlichen Urins, findet sich aber in viel geringeren Mengen darin als das Brom.

Eine *Vergiftung durch Bromdämpfe*, dadnrch entstanden, dass bei der Bereitung von Bromeisen wahrscheinlich der Zusatz des Eisens zu der mit einer Wasserschicht bedeckten Brommenge (2 Pfd.) zu rasch geschah, wodurch starke Erhitzung und massenhafte Bromdampfentwicklung erfolgte, die sofortiges besinnungsloses Hinstürzen des Arbeiters bedingte, wird im Journ. de Méd. de Bruxelles (Juill. 58. 1867) mitgetheilt und ist interessant durch die günstige Einwirkung der Wasserdämpfe, die man anfangs vermittelst einer Kautschukröhre einleitete und später, als der Patient wieder zu sich gekommen war, mit Hülfe eines Theekessels inhaliren liess. Sicher wirken diese günstiger als das ebenso antidotarisch empfohlene Ammoniak, das beim Inhaliren noch die Reizung vermehrt, und das von Wittstein (dessen Vierteljschr. H. 4. p. 597) bei Gelegenheit der Mittheilung dieses Falles proponirte *Schwefelwasserstoffgas*, das insofern ein sehr unvollkommenes Antidot ist, als es an sich äusserst giftig wirkt, die durch die Einathmung des Broms sich rasch bildende Bromwasserstoffsäure, die auf die Bronchien ihrerseits irritirend wirkt, in keiner Weise neutralisirt und sogar nur dadurch günstig wirkt, dass es zur Bildung dieser Säure Anlass gibt, ohne dass den Elementen des Körpers Wasserstoff entzogen wird,

Eine *chronische Vergiftung durch Bromkalium*, die eine 22-jährige junge Frau betrifft, welche wegen epileptischer Krämpfe mehrere Monate lang steigende Gaben Bromkalium von 2—16 Grm. pro die nahm und davon im Ganzen 2 Kilogrm. einnahm, wonach sie nach 7 Monaten Magenschmerzen, Koliken, quälenden trocknen Husten und Trockenheit im Schlunde, Schlaflosigkeit und Appetitverlust bekam und in den 3 folgenden Monaten in einen solchen Zustand von Schwäche und Kachexie verfiel, dass schliesslich der Tod die unausbleibliche Folge war, registriren wir nach der Mittheilung von Hameau (Gaz. hebd. 17) um so eher, als die durch die von Rabuteau angestellten und oben erwähnten Versuche constatirte Localisation der Bromüre die Möglichkeit eines Bromismus chronicus erweist.

Das *Bromkalium* ist in diesem Jahre verschiedentlich in neuen Richtungen *therapeutisch* benutzt. So von Stone in Boston als Mittel, um die auf die Aetherisation folgende Uebelkeit zu beseitigen, welcher Effect selbst, wenn Erbrechen eingetreten war, durch

Gaben von 1—2 Gramm in wässriger Lösung sicher erreicht wurde und wahrscheinlich auch bei ähnlichen Erscheinungen nach der Chloroformnarkose erreicht werden wird; ferner von Cersoy gegen Erbrechen in der Schwangerschaft, wo das Mittel in einem bitteren Infuse gelöst, in wenigen Tagen das sonst den Medicamenten so sehr Widerstand leistende Leiden beseitigte; endlich von Ferrand gegen Schmerzen und spastische Stricturen des Sphincter ani bei Hämorrhoiden und Cancroiden des Mastdarms, wo das Bromkalium örtlich, entweder im Klystier in wässriger Lösung oder als Foment 1 Theil in 5 Theilen Glycerin gelöst, applicirt wird. An diese im Septemberhefte des Journ. de Chimie méd. zusammengestellten neuen Anwendungsweisen des Bromkaliums reiht sich noch die von Rooke gegen Laryngismus stridulus (Brit. med. Journ. Apr. 11).

An einen Fall von Epilepsie, die durch eine hirsekorngrosse Exostose auf der Innenfläche des Arcus posterior des Atlas veranlasst gewesen zu seyn scheint, und wobei die Anfälle anfangs durch Bromkalium sehr vermindert waren, knüpft Pletzer (Deutsche Klinik 8) Mittheilungen über die Wirkung dieses Medicaments nach seinen Erfahrungen an 25 Patienten, die an Epilepsie, Vertigo epileptica oder epileptiformen-Krämpfen litten, und nach Versuchen im Bremer Krankenhause. P. erzielte durch Bromkaliumcuren, die er meist mit kleinen Dosen von 5 Gr. bis 1 Scr. begann, bei jedem neuen Anfalle mit der Dosis steigend, jedoch nicht über 1/2 Unze pro die gehend, und auch nach anscheinender Heilung noch Monate lang fortsetzte, ohne selbst bei Frauen zur Zeit der Katamenien auszusetzen, und wobei das Salz in wässriger Lösung mit Zusatz von Tr. Aurant. gereicht wurde, bei Vertigo epileptica und Epilepsia ex onania bei grösseren Knaben, auch bei mehreren Erwachsenen Aufhören der Anfälle, die in mehreren Jahren nicht hervortraten, immer aber Verringerung der Zahl der Anfälle und Hebung des Allgemeinbefindens und des psychischen Depressionszustandes. Intoxicationsphänomene sah P. bei Gaben von 5 Gr. bis 1 Scr. nie eintreten, bei Steigerung zunächst, besonders bei jüngeren Individuen, Erscheinungen im Tractus, leichten Magenkatarrh und Neigung zu Diarrhöen, die er für vielleicht accidentell hält, da er in andern Fällen bei 1—2 Dr. hartnäckige Obstipation sah. Bei Steigerung auf 1—2 Dr. traten hinzu geistige Depressionserscheinungen, wie Schlafsucht, Eingenommenheit des Kopfes, Unbesinnlichkeit und Schwachsinn, die rasch nach Aussetzen oder Verringerung der Dosis verschwinden, Trägheit und Unlust zu Bewegungen, Schwäche in den Beinen, die übrigens, wenn die Patienten im Gange sind, grössere Spaziergänge nicht behindert, schwankender Gang, Stolpern, namentlich beim Umdrehen, in einzelnen Fällen auch Muskelschwäche in den Armen ohne Schwindelgefühl, ferner Kleinerwerden des Pulses und Sinken bis auf 50 Schl., Schwäche des Herzchocs, in einzelnen Fällen (2) Sinken der Temperatur um 1—2° C. bei subjectivem Kälte- und Frostgefühl, endlich ebenfalls vereinzelt (in 2 F.) stärkere Röthung der

Mundhöhlen- und Pharynxschleimhaut mit gleichzeitiger Coryza und Bronchitis catarrhalis (bei 3 Drachmen pro die) und Albuminurie, die sich nicht in allen denjenigen Fällen zeigt, wo das Mittel diuretisch wirkt. Abnahme der Sensibilität sah P. nicht, ebenso kein Blut und keine Faserstoffcylinder in dem Eiweissharne. Unverkennbar ist nach P. die Wirkung auf die Geschlechtsfunctionen, namentlich sah er Pollutionen danach weichen.

Zur *Nachweisung von Bromiden im Harn* benutzte J. H. Bill (American Journ. of the medic. sciences, July 1868, p. 20) bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Wirkung und den therapeutischen Werth von Bromkalium, ein Verfahren, welches von ihm bereits früher (American Journ. of science and Arts, March 1868) beschrieben worden war und darauf beruht, dass Goldchlorid in einer nur Chloride enthaltenden Lösung keine Veränderung hervorbringt, dagegen bei Anwesenheit von Bromiden, je nach ihrer Menge, eine gelbe bis gelbrothe Färbung erzeugt. Man fällt den zu untersuchenden Harn nach vorgängigem Ansäuern mit Salpetersäure mittelst Silberlösung aus, wäscht den Niederschlag und schmilzt ihn nach dem Trocknen mit einem Gemisch von *vollkommen reinem* kohlensauren Natron und kohlensaurem Kali zusammen. Die mit wenig Wasser bereitete, filtrirte und mit reiner Salzsäure neutralisirte Lösung der Schmelze wird in ein Reagenzröhrchen von weissem Glase gebracht und zugleich ein zweites Röhrchen von gleicher Grösse und Durchsichtigkeit bis zu gleicher Höhe mit schwacher Kochsalzlösung gefüllt. Die Flüssigkeit in beiden Röhrchen wird nun mit *einem* Tropfen Goldchloridlösung versetzt, der, wenn Brom vorhanden, in dem betreffenden Röhrchen eine gelbe Färbung hervorruft, die besonders deutlich hervortritt, wenn man die Flüssigkeitssäule in der Richtung der Länge betrachtet und zugleich mit derjenigen des anderen Röhrchens vergleicht.

4. Stickstoff.

Salmiakgeist. — Eine in 4 Stunden tödtlich verlaufende Vergiftung eines 70jährigen Säufers durch zwei Schluck Salmiakgeist wird von Kern (Würtemb. med. Corresp. Bl. 37) mitgetheilt. Die Symptome waren die bekannten Reizungsphänomene von Seiten des Magens und der Respirationsorgane, später Sopor, Delirien und Krämpfe. Die Section wies entzündliche Affection im Mund, Schlund und Magen, sowie in den dem Magen benachbarten Darmstücken, Dünnflüssigkeit des Bluts und fettige Degenerationen (vielleicht Folgen des Alkohols) nach.

Chlorammonium. — Aus dem West Riding Pauper Lunatic Asylum wird ein von Crichton Browne (Lancet, June 6. p. 721) behandelter Fall von *Vergiftung mit Chlorammonium* mitgetheilt, über welchen wir ausführlich referiren müssen, da die Symptomatologie von dem bisher über diese höchst seltene Intoxication Bekannten abweicht und weil der fragliche Fall zeigt, unter wie prekären Verhältnissen Wiederbelebungsmittel von Erfolg seyn können.

Ein auf der Besserung befindlicher 22jähr. Irrsinniger, der eine Quantität Salmiak, welchen man zur Bereitung eines Kittes verwendete, zu zerkleinern hatte, verschluckte davon in der Absicht sich zu vergiften, 6 Stunden hindurch Krystalle und Pulver in grosser, aber nicht genau bestimmbarer Quantität, was er bis zum Schlafengehen und selbst noch im Bette fortsetzte, obgleich schon in den letzten Stunden Schmerzen im Magen, Schwindel und Taumel, Singen vor den Ohren und Sehstörungen eingetreten waren. Im Bette steigerten sich die Leibschmerzen, wozu sich Uebelkeit gesellte, auch kam es zu beunruhigenden Hallucinationen des Gehörs (Stimmen von Feinden unter dem Bett) und des Gesichts (Schwerdter- und Flammensehen), endlich zu einem in wenig Minuten verschwindenden, jedoch die Hände in starker Flexion zurücklassenden Krampfanfall; zugleich wurde ein Puls von 100 Schlägen, Lividität der Extremitäten, Zucken der Augenlider und schluchzendes Athmen bei normaler Pupille und kühler und feuchter Haut constatirt. Nach Application von Wärmflaschen, Senfteigen, einem Purgans und etwas Brandy kehrten Kräfte und Bewusstsein so weit zurück, dass Pat. Mittheilungen über die Antecedentien seines Zustandes geben konnte, und die Nacht verlief unter leichten Delirien ruhig; doch bestand am folgenden Morgen Durst, Schwindel, Zittern und hochgradige Schwäche, die den aufgestandenen Patienten wieder zu Bett trieben, und eine Stunde hernach (7 Uhr) fand man ihn wie todt mit hinabgesunkener Mandibula, ohne Respiration, mit extremer Kühle der Gliedmassen und des Rumpfes, völliger Erschlaffung der Musculatur und Insensibilität, weit geöffneten Augen; da jedoch noch ein höchst schwacher Herzschlag bestand, schritt man nach und neben Application von Frictionen, Senfteigen und etwas Brandy zur Electrisation von Zwerchfell und Rückenmark, was zunächst neben kurzen, schnappenden Athemzügen einen von Muskelrelaxation gefolgten und sich einmal wiederholenden Anfall von Opisthotonos, dann in $1/2$ Stunde schwaches und unregelmässiges Athmen, allmählige Wiederkehr der Sensibilität und das Ausstossen eines undeutlichen Schreies zur Folge hatte. Dass die Schwäche des Kranken, als er nach $3/4$ Stunden wieder besinnlich wurde, wobei indess leichte Delirien hervortraten, so gross war, dass zur Entleerung des Urins der Katheter nöthig war, dass die Leibschmerzen noch eine Zeit lang bis zum Eintritt eines galliggefärbten dünnen copiösen Stuhles persistirten, und erst gegen Abend mit dem Eintritt der Reaction (P. 120, voll; Hitze des Kopfes, Injection der Conjunctivalgefässe, Contraction der Pupille) die inzwischen wieder stärker gewordenen Delirien cessirten, hat nichts Auffallendes.

Stickstoffoxydul. — Dass amerikanische und französische Zahnärzte das sogenannte Lustgas oder Stickstoffoxydul neuerdings wieder als anästhesirendes Mittel verwerthet haben, wurde bereits im Jahresberichte für 1866 mitgetheilt, wobei zugleich der Versuche von L. Hermann gedacht wurde, woraus dieser die Unstatthaftigkeit dieser Art der Anästhesie erschliesst, indem diese letztere

nicht etwa wie bei Aether und Chloroform zu Stande komme, sondern durch Sauerstoffentziehung, somit eine wahre Asphyxie sei und dass mit Stickstoffoxydul Anästhesiren ungefähr so viel bedeute wie einen Menschen einige Augenblicke aufzuhängen, um dadurch Anästhesie zu Stande zu bringen. Trotz dieser theoretischen Bedenken hat im Laufe des verflossenen Jahres das Anästhesiren mit Stickstoffoxydul sehr bedeutende Fortschritte gemacht und ist es namentlich der Zahnarzt Evans aus Paris, der durch öffentliche Vorträge im Dental Hospital in London für das Mittel Propaganda machte, welches übrigens seinen Versicherungen zufolge in New-York von der sogenannten Colton Dental Association bis zum 10. April 1868 bereits 27217mal zum Anästhesiren behufs der Extraction von Zähnen gebraucht worden ist, ohne dass dabei schädliche Folgen je zur Beobachtung gelangten. Solchen Ziffern gegenüber müssen die von Hermann geäusserten Bedenken, welche in England B. W. Richardson (British medic. journal, Mai d. 2ten p. 436) und Sansom sich aneigneten, verschwinden, und steht zu erwarten, dass das betreffende Mittel sich mehr und mehr in Europa einbürgern wird, zumal wenn für dasselbe genauere Indicationen festgestellt sein werden. Nach den verschiedenen Mittheilungen über den Gebrauch des Mittels, die eine Menge Spalten in den hauptsächlichsten englischen Blättern füllen, besonders in den Monaten April bis Juni, scheint es, als ob vorzugsweise bei kleineren chirurgischen Operationen das Stickstoffoxydul Anwendung verdiene, da die Wirkung, welche schon nach Ablauf von 45 Sec. einzutreten pflegt, wieder in wenigen Minuten schwindet, obschon sich andererseits auch nicht leugnen lässt, dass grössere Operationen unter Anwendung dieses Mittels ausführbar sind. So hat z. B. Marion Sims (British med. journ. April 11. p. 349) in Paris eine Amputatio mammae ausgeführt, bei welcher Evans 16 Min. lang mittelst Stickstoffoxyduls die Pat. in Anästhesie hielt und bei einer anderen Operation, die derselbe Chirurg ausführte, währte die Anästhesie volle 20 Min. Wenn aber auch Marion Sims der Ansicht ist, dass Stickstoffoxydul noch längere Zeit ohne Schaden gebraucht werden könne und dass gerade dieses Anästheticum sich besonders zur Ausführung der Ovariotomie eigne, weil es niemals Uebelkeit hervorrufe, so ist doch zu bedenken, dass die zu solchen längeren Operationen nöthigen Gasmengen zu gross sind, wie z. B. in dem zweiten Falle von Sims nicht weniger als 150 Litre erforderlich waren. Das Fehlen der Nausea bei dieser Art der Anästhesie wird von den verschiedensten Seiten hervorgehoben, insbesondere von Blanchet in Quebec (Journ. de Chemie med. p. 492), der Mamma und Axillardrüsen unter Stickoxydulnarkose extirpirte, ohne dass die Kranke, welche früher nach Chloroform 3 Tage lang an Erbrechen gelitten haben soll, dadurch irgendwie belästigt wurde. Da die Casuistik der Chloroformtodesfälle nachweist, dass gerade bei kleinen Operationen die grösste Zahl von Unglücksfällen sich ereignet, so ist die Einführung eines relativ sicheren Anästheticums für diese, mag dabei die

Anästhesie ohne oder mit Asphyxie bedingt sein, zweifelsohne ein erfreulicher Fortschritt. Die aus der Asphyxie hergeleiteten Bedenken schwinden aber völlig bei dem von C. Sauer in Berlin (Berliner klin. Wochenschrift 37) angegebene Verfahren, bei welchem die Anästhesie nicht durch reines, sondern durch mit Luft gemischtes Stickstoffoxydul erzielt wird. L. Hermann hat die Möglichkeit einer solchen Anästhesie früher bestritten und die amerikanischen und englischen Experimentatoren fordern sämmtlich den Ausschluss des Zutritts von atmosphärischer Luft. W. A. Cattlin (Med. Times and Gaz. Juni 6.), welcher Versuche an Thieren mit dem Gase anstellte, will sogar bei gleichzeitiger Inhalation von Stickstoffoxydul und atmosphärischer Luft Sträuben der Thiere und spasmodische Affectionen beobachtet haben, während er mit dem reinen Gase anästhesirte Thiere sich an der Luft selbst dann erholen sah, wenn dieselben scheinbar todt waren und wenn selbst in der Narkose Kothentleerung stattgefunden hatte. Es gibt indessen nach Sauer ein Verhältniss, in welchem Luft und Stickstoffoxydul gemischt, Anästhesie bedingen, und zwar ohne dass dabei Cyanose eintritt, während bei Anwesenheit von zu wenig Luft die als constante Begleiterin der Narkose mit reinem Stickstoffoxydul bekannte Cyanose sich einstellt und andererseits bei zu viel Luft die Anästhesie erst spät zu Stande kommt und ausserdem ein mehrere Stunden anhaltender rauschähnlicher Zustand erzeugt wird. Das betreffende Verhältniss ist übrigens nicht genau bestimmbar und schwankt zwischen 1 : 10—1 : 3, weshalb Sauer bei Vornahme der Anästhesie anfangs nur wenig Luft dem Stickstoffoxydul zutreten lässt und diese vermehrt, sobald cyanotische Erscheinungen sich einstellen. Sauer mischt das Stickoxydul mit der Luft nicht vor der Anwendung, sondern im Laufe der Inhalation vermittelst eines an seinem Inhalationsapparate befindlichen Ventiles, das den beliebigen Eintritt von Luft gestattet.

Die Darstellungsweise des in Rede stehenden Gases, über welche Leeds (British med. journ. April 18.) und White (American journ. of Pharm. p. 408) ausführliche Mittheilungen machen, ist im Allgemeinen einfach, insoweit man in einer gläsernen Retorte von einem Pint Inhalt 3/4 Pfund salpetersaures Ammoniak (nach White am besten geschmolzenes oder granulirtes, weil dieses etwas mehr Gas liefert) im Sandbade erhitzt, wobei White den Rath gibt, zunächst langsam schmelzen zu lassen und dann rasch bis zu dem Grade zu erhitzen, wo die Zersetzung eintritt und bei dieser Temperatur zu verharren, bis weisse Dämpfe in der Retorte eintreten. Das sich entwickelnde Gas wird durch Hindurchleiten durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Zusatz von etwas freier Schwefelsäure (zum Zersetzen des etwa vorhandenen Stickoxyds) und durch Kali- oder Natronlösung (zum Neutralisiren der etwa vorhandenen freien Säure) geleitet und in Kautschukbeuteln oder besser über Wasser, dem Sauer Kalkwasser hinzusetzt, unter einer Metallglocke aufgefangen. Man kann das Gas in einem Gasometer mehrere Wochen aufbewahren, wobei

es nach White sogar besser werden soll, während bei Aufbewahrung in Kautschukballons nach Leeds Erweichung derselben eintritt; das einmal mit dem Gase gesättigte Wasser gibt es nicht leicht wieder ab und absorbirt kein weiteres Gas. Die Inhalation geschieht entweder direct aus dem Gasometer oder aus damit im Zusammenhange stehenden Kautschukballons, welche mindestens 6—8 Gallonen fassen müssen. Evans (Med. Times and Gaz. Juli 11.) hat auch Anwendung von Liquid nitrous oxydegas gemacht, doch dürfte das Verfahren das Stickoxydul durch Druck und Kälte in den flüssigen Zustand überzuführen, wohl kaum sich einbürgern.

Ausser den gemachten Mittheilungen aus der weitschichtigen Literatur über Stickoxydul dürfte noch hervorzuheben sein, dass nach Sauer und Marion Sims auch Personen existiren, welche gegen die Einwirkung des Gases unempfindlich sind; das von Sauer beobachtete Individuum war auch gegen Chloroform refractair. Petter und Coleman (British med. journ. Mai 9.) beobachteten einmal nach Anwendung des Anästheticums eine Art von epileptiformen Anfall. Colton, der eigentliche Einführer der Anästhesirung mit Stickstoffoxydul in Amerika, welcher ebenfalls in London öffentliche Demonstrationen über dasselbe hielt, glaubt, dass nicht einmal Herzfehler an sich die Anwendung des Mittels contraindicirten, wohl aber Tuberculose mit Neigung zu Blutungen und in einem von ihm anästhesirten Fall bekam eine Herz- und Lungenkranke, wie Marion Sims a. a. O. berichtet, eine leichte Hämorrhagie aus Nase, Mund und Ohren und mehrere Tage anhaltendes Blutspeien. Die Casuistik, so weit sie uns bis jetzt vorliegt, lehrt, dass Kinder und Greise, geschwächte und nervöse Personen ebensowohl wie Erwachsene und vollkommen Gesunde der Einwirkung des Stickstoffoxyduls unterstellt werden können.

Schliesslich müssen wir noch darauf aufmerksam machen, dass Burdon Sunderson und John Murray (British med. journ. Juni 13.) durch die Hermann-Richardson'sche Theorie, dass die Stickstoffoxydul-Anästhesie auf Sauerstoffentziehung beruhe, auf die Idee der Anwendung von *Stickstoff* als Anästheticum gekommen sind und in der That durch Stickstoffinhalation Anästhesie erzielten, in welcher sie Zähne schmerzlos extrahirten. Von der durch Stickstoffoxydul bedingten Anästhesie unterscheidet sich die durch Stickstoff hervorgerufene dadurch, dass sie bedeutend später (in 3—4 Min.) und ohne cyanotische Erscheinungen, dagegen mit einer gewissen Blässe verbunden eintritt und dass die Erholung etwas später erfolgt; in Bezug auf den Mangel von Kopfweh, Uebelkeit u. s. w. verhalten sich beide Arten der Anästhesirung gleich.

Salpetersäure. — Nach englischen Tagesblättern wird in der Med. Times and Gaz. vom 8. Febr. p. 151 ein angeblicher Fall von Intoxication mit *Acidum nitricum* berichtet, die dadurch zu Stande gebracht sein soll, dass ein an Herzfehler leidender alter Mann die Gewohnheit hatte, einige Tropfen conc. Salpetersäure auf Zucker gegen sein Leiden einzunehmen und dabei eine tödt-

liche Quantität verschluckt haben soll. Ref. möchte bezweifeln, ob wirklich ein geistesgesunder Mensch eine lethale Dosis einer so energisch ätzenden Substanz verschlucken konnte, ohne zu wissen, dass er seine Gesundheit gefährdete.

5. Phosphor.

Nachweis des Phosphors. — Einen äusserst einfachen und für Aerzte sehr zu empfehlenden Apparat, um am Krankenbett die kleinsten Mengen Phosphor im Erbrochenen oder in Speiseresten rasch und sicher zu erkennen, beschreibt Dr. Daniel Müller (Berliner klin. Wochenschr. 1868. No. 12. p. 134). Derselbe besteht aus einem kleinen Glaskolben oder Kochfläschchen von etwa 100 Cub. Cent. Inhalt, in welchem mittelst eines gut schliessenden Korkes eine dicht unter dem Korke mündende, mindestens 85 Centimeter lange und etwa 3 Millimeter weite Glasröhre befestigt ist. Von der zu untersuchenden Masse wird soviel in das Kölbchen gebracht, dass dieses nach Zusatz des zur gehörigen Verflüssigung erforderlichen Wassers nur zu einem Drittheil angefüllt ist. Erhitzt man nun im verfinsterten Zimmer vorsichtig zum Kochen, so zeigt sich in der Glasröhre ein blitzähnliches Leuchten, auch wenn in dem Kölbchen nur der hundertste Theil des Phosphors von einem Streichhölzchen vorhanden ist. So sehr dieses Verfahren für den angegebenen Zweck wegen seiner Einfachheit und Empfindlichkeit empfohlen zu werden verdient, so kann es doch die Anwendung des bekannten Mitscherlich'schen Apparats, von dem der Müller'sche eine vereinfachte Form ist, bei gerichtlichen Untersuchungen selbstverständlich nicht entbehrlich machen. In der Röhre des Müller'schen Apparates zieht sich, wie Ref. hinzufügen will, der leuchtende Ring rasch bis zum oberen Ende hinauf und verschwindet dann, zeigt sich aber sofort wieder am unteren Ende, um das nämliche Spiel zu wiederholen, wenn man das Kochen für einen Augenblick unterbricht und dann wieder eintreten lässt. Offenbar verdrängt der aufsteigende Wasserdampf in wenigen Augenblicken die für den Eintritt des Leuchtens unentbehrliche Luft, die dann bei aufhörender Dampfbildung gleich wieder einströmt.

Acute Phosphorvergiftung. — Fälle von acuter Phosphorvergiftung theilen mit Arch. Reith (Brit. med. journal. Novb. 30. 1867), Klett (Württb. Corr. Bl. 36), Bettelheim (Wien. med. Presse 41) und einzelne Andre. Ausserdem ist der Phosphorismus acutus im Laufe des Jahres 1868 der Gegenstand einer Reihe von Abhandlungen geworden, unter denen wir indessen nur aus derjenigen von Lebert und Wyss einige Punkte hervorheben wollen. Von 20 im Breslauer Hospital beobachteten Fällen endeten 5 mit Genesung und 15 mit dem Tode; 5 davon waren als Phosphorvergiftungen nicht eingestanden, sondern nur aus der Symptomatologie als solche erkannt. Davon betrafen 15 Weiber und 5 Männer, die der grössten Mehrzahl nach dem Alter von 25—30 Jahr angehörten. Sämmtliche Fälle waren Selbstvergiftungen, bei 2 der-

selben handelte es sich um Phosphorpasta, bei den übrigen um Zündhölzer, von denen meist 200—500 Stück, in einem Falle sogar 3000 Stück entweder abgekratzt in verschiedenen Vehikeln oder in Form einer Maceration oder eines Infuses genommen wurden. $^2/_3$ der Fälle fielen auf den Winter. Bei den von ihnen beobachteten Pat. constatirten Lebert und Wyss am Erbrochenen einmal Phosphorgeruch ohne Leuchten, einmal Knoblauchgeruch und Leuchten, sowie Phosphorgeruch nach 12 Stunden, zweimal Phosphorescenz des Erbrochenen, 10 resp. 9 Stunden nach dem Verschlucken des Giftes. Icterus kam in allen tödtlichen Fällen vor. Der Urin war nur ausnahmsweise normal, meist an Quantität vermindert, so dass in einem Falle nur 200 Grm. in 24 Stunden abgesondert wurden, stets sauer, bald von vermehrtem, bald und zwar gewöhnlich bei icterischem von vermindertem specifischen Gewichte, anfangs hellgelb, später dunkelgelb und braun, stets Gallenfarbstoff, seltener und im schwächeren Verhältnisse Gallensäure enthaltend, woneben nicht selten auch Eiweiss und Faserstoffcylinder vorkamen (Arch. gén. de Méd. Sept. p. 257. Oct. p. 407).

Da *Terpenthinöl* bekanntlich in Englischen Phosphorzündholzfabriken als Präservativmittel gegen das Zustandekommen von Phosphornekrose in der Weise benutzt wird, dass die betreffenden Arbeiter gemäss dem Vorschlage von Letheby damit gefüllte Blechkästchen vor der Brust tragen, mag diese Substanz auch beim acuten Phosphorismus als Antidot in Frage kommen, wofür auch eine Beobachtung von Andant (Journ. de Pharm. et de Chim. Nov. p. 385) spricht. Bei einem Manne, der in der Absicht sich zu vergiften 100—125 Stück Zündkerzchen abkauete und danach, um desto sicherer zu sterben, noch $^1/_2$ Unze Terpenthinöl in $^1/_2$ Lit. Wasser verschluckte, stellte sich nur starker Durst, leichter Schmerz im Magen und Unterleibe und Verminderung des Appetits ein, und die ganze Affection verlief in 2—3 Tagen günstig und ohne Anwendnng irgend eines Antidots.

In Bezug auf die *Resorption des Phosphors* bequemt sich Mialhe zu Annahme des Uebergangs desselben als solcher in das Blut und zwar nach zuvoriger Lösung in dem Fette der Nahrungsmittel und stützt hierauf die Ansicht, dass bei Fällen von acuter Phosphorvergiftung alle fetthaltigen Speisen vermieden werden müssen. Die Angabe von Mialhe, dass das Fleisch der mit Phosphor vergifteten Thiere leuchte, nach Knoblauch rieche und auf andere Thiere toxisch wirken könne, bedarf der Bestätigung (Union méd. 66. p. 843).

Chronische Phosphorvergiftung. — Hinsichtlich der chronischen Phosphorvergiftung werden zwei auffallende Beobachtungen aus Frankreich mitgetheilt. Fournier und Ollivier (Gaz. hebdom. de Méd. 29. p. 461) berichten einen Fall, wo ein 14jähriges Mädchen, die 4 Jahre lang in Zündholzfabriken beschäftigt gewesen war und dabei wiederholt an Pustelbildung an den Fingern gelitten hatte, plötzlich eine acute Periostitis mit enormer Anämie und mit Auftreten von zahlreichen Purpuraflecken bekam und nach

einigen Tagen in einem Zustande von Coma zu Grunde ging, wo dann die Section flüssigen Zustand des Bluts und eine capilläre Apoplexie im Gehirn nachwies. Bucquoy (Union méd. 74. p. 937. 75 p. 962) macht Mittheilung über den Leichenbefund einer 27jährigen Frau, die nach 7jähriger Beschäftigung in Zündholzfabriken die Anfänge einer Kiefernekrose bekam, trotzdem ihre Zähne vollständig gesund gewesen waren und welche ein Jahr später an Variola zu Grunde ging. Hier fand sich bei der Section Verfettung der Leber, der Nieren (bei Lebzeiten war beträchtliche Albuminurie beobachtet), des Herzens und der Muskulatur.

Phosphorzink. — Als ein neues Phosphorpräparat ist in Frankreich durch Vigier und Cunier (Journ. de Pharm. et de Chim. T. VII. 4. p. 374. Gaz. des hôp. 53) zu therapeutischen Zwecken das Phosphorzink empfohlen, dass indess auch nicht ohne toxikologische Bedeutung ist, indem das Präparat, welches eine graue krystallinische, in feuchter Luft unveränderliche Masse darstellt, sich im Magen zersetzt und zur Bildung von Phosphorwasserstoff Veranlassung gibt. In Folge davon bedingt es bei Thieren die Symptome der Phosphorvergiftung (fettige Degenerationen, Blutveränderung und Sugillationen) und zwar nicht allein vom Magen aus, sondern auch, jedoch langsamer vom Mastdarm und vom Unterhautbindegewebe aus. 6 Ctgr. Phosphorzink, entsprechend 15 Mlgr. werden als tödtliche Dosis für Kaninchen bezeichnet, wonach das Präparat nur halb so giftig sein soll als der Phosphor selbst, von welchem nach den Versuchen von Cunier und Vigier 7—8 Mlgr. in Oel gelöst bereits den Tod von Kaninchen herbeiführen sollten.

Feuersgefährlichkeit von Phosphorliniment. — Wir registriren nach dem Octoberhefte des Journ. de Chimie méd., obschon nicht stricte zur Toxikologie gehörig, einen Fall, wo ein Liniment, das als wahrscheinlich phosphorhaltig bezeichnet wird, in Folge eines Einfalls der das Einreiben besorgenden Person, sich die Hände zu wärmen, in Brand gerieth und bei der Einreibenden Verletzung der Hand, bei dem Eingeriebenen aber eine derartige Brandverletzung am Orte der Application bedingte, dass der Tod des Letzteren erfolgte. Ebendaselbst findet sich ein Fall, wo in Toulouse ein Mann dadurch, dass er ein für einen Edelstein gehaltenes auf einer Bank gefundenes Stück Phosphor annectirte und in die Tasche steckte, sich dabei die Hand verbrannte.

6. Arsen.

Nachweis von Arsen. — Wie für den Phosphor, so hat auch für den raschen und sicheren Nachweis von Arsen und Antimon (vergl. Phosphor) Daniel Müller (Berliner klin. Wochenschr. 1868. No. 12. p. 135) einen Apparat, der als ein Marsh'scher Apparat im Westentaschenformat bezeichnet werden kann, beschrieben, welcher dem Arzte am Krankenbette nützliche Dienste leisten kann. Er besteht aus zwei bequem in der Tasche unterzubringen-

den Theilen, nämlich einem etwa 15 Cub. Cent. fassenden, zur Hälfte mit verdünnter reiner Salzsäure gefüllten und mit einem Kautschukkork verschlossenen Reagenzgläschen, und einem zweiten durchbohrten Kautschukkork, in welchen ein enges etwa 7 Centimeter langes, in der Mitte rechtwinklig umgebogenes und in eine feine Spitze ausgezogenes Röhrchen eingesetzt ist. Soll der Mageninhalt eines Kranken auf Arsen geprüft werden, so wirft man einige Stückchen dünnen Zinkblechs in die Säure des Röhrchens, setzt den mit Glasrohr versehenen Kork auf, entzündet nach einigen Augenblicken das ausströmende Wasserstoffgas und prüft mittelst einer in die Flamme gehaltenen kalten Porcellanfläche, ob das Zink und die Säure arsenfrei sind. Ist dieses der Fall, d. h. bilden sich auf dem Porcellan keine Arsenflecken, so wird etwas von dem Mageninhalt in das Röhrchen gebracht, das ausströmende Gas nach einigen Sekunden wiederum entzündet und nun rasch die Prüfung der Flamme wiederholt. Setzen sich dunkle Flecken auf der Porcellanfläche ab, so bleibt noch zu untersuchen, ob dieselben aus Arsen oder Antimon bestehen. Dies geschieht, wie bekannt, am besten mit Hülfe einer Lösung von Chlorkalk oder unterchlorigsaurem Natron, welche die Arsenflecken rasch lösen, die Antimonflecken dagegen nur sehr langsam angreifen. Ein theilweises Verschwinden der Flecken zeigt gleichzeitige Anwesenheit beider Stoffe an.

Ueber Bildung von Schwefelarsen in den Leichen von mit arseniger Säure Vergifteten macht L. A. Buchner (N. Repert. für Pharm. Bd. 17. p. 21 u. 386) interessante Mittheilungen. Der Verfasser beobachtete schon vor einigen Jahren zufällig, als er bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Arsen, Theile des Magens und Darmkanals aus der Leiche eines Menschen einer Destination mit Kochsalz und conc. Schwefelsäure unterwarf, dass in der Wölbung und dem Halse der Retorte ein gelber Anflug von Schwefelarsen zum Vorschein kam, während das im Recipienten vorgeschlagene Wasser arsenige Säure in nicht unbedeutender Menge aufnahm. Dieser Anflug konnte nur daher rühren, dass in den untersuchten Eingeweiden Schwefelarsen vorhanden war, welches sich mit der heissen conc. Salzsäure in Chlorzink und Schwefelwasserstoff zersetzte, die ihrerseits, indem sie sich verflüchtigend abgekühlt wurden und mit Wasser in Berührung kamen, sich wiederum in Schwefelarsen und Chlorwasserstoff umsetzten. Eine partielle Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen hatte auch Dr. Winkler in Darmstadt im Jahre 1861 bei Untersuchung der zwei Monate nach der Beerdigung wieder exhumirten Leiche der Frau Jacobi beobachtet. Es fand sich in den Eingeweiden eine gelbe Masse und namentlich auf der Schleimhaut des Magenmundes ein gelber Ueberzug. — Vor zwei Jahren wurde Buchner mit der chemischen Untersuchung der Leiche einer nach kurzer heftiger Erkrankung verstorbenen Bauersfrau betraut. Die Exhumation hatte 47 Wochen nach der Beerdigung stattgefunden. Der fichtene Sarg, obwohl nur 3½ Fuss hoch mit Erde bedeckt gewe-

sen, war noch vollkommen gut erhalten und auch die Leiche erwies sich als ziemlich gut conservirt, was wohl in dem trocknen sandigen Erdreiche und der hohen Lage des Leichenackers seinen Grund hatte. Die Eingeweide waren sehr weich, faulig und im hohen Grade übelriechend. Beim Oeffnen und Besichtigen des leeren Magens und Dünndarms zeigte sich ein grosser Theil der blass und wenig geröthet aussehenden Schleimhaut mit einer lebhaft gelben, durch Wasser theilweise wegzuspülenden Schicht bedeckt. Sie war am stärksten im Magen gegen das Duodenum zu vorhanden und verschwand gegen den unteren Theil des Dünndarms hin; im Dickdarm war nichts davon zu bemerken. Das weggespülte gelbe Pulver wurde mit Leichtigkeit als Schwefelarsen erkannt. Dass nun die Vergiftete nicht Schwefelarsen als solches bekommen, sondern mit arseniger Säure vergiftet sei, konnte durch folgende Thatsachen entschieden werden:

1. Das auf der Schleimhaut liegende gelbe Pulver zeigte das Aussehen und die Feinheit des durch Schwefelwasserstoff präcipitirten Schwefelarsens, war also kein gepulvertes Auripigment.

2. Als der kleinere Theil des Magens und Dünndarms mit Salzsäure der Destillation unterworfen worden war, fand sich in dem vorgeschlagenen Wasser soviel arsenige Säure, dass Schwefelwasserstoff darin sogleich eine starke gelbe Trübung hervorrief, was bei der langsamen und sehr unvollständigen Zersetzung, die Schwefelarsen mit heisser Salzsäure zeigt, gewiss nicht der Fall gewesen wäre, wenn *nur* diese Arsenverbindung vorhanden war. Ihr Vorhandensein konnte auch hier wieder aus der Bildung eines gelben Anflugs in der Wölbung und dem Halse der Retorte erkannt werden.

3. Es ist zu erwarten, dass Schwefelarsen wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und schwach sauren Flüssigkeiten vom Magen und Darmkanal aus nicht oder kaum absorbirt und in das Blut übergeführt wird. Hätte die Verstorbene Schwefelarsen erhalten, so würde man daher in Leber und Milz wohl kaum mehr als Spuren von Arsen angetroffen haben. Die Untersuchung zeigte dagegen, dass diese Organe eine verhältnissmässig grosse Menge Arsens enthielten.

4. Als klein zerschnittene Theile des Magens und Dünndarms mit schwach salzsäurehaltigen Wasser in den Dialysator gebracht wurden, gab das äussere Wasser schon nach 24 Stunden mit Schwefelwasserstoff eine deutliche gelbe Trübung. Hieraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass noch arsenige Säure in den Eingeweiden vorhanden war.

Der Verfasser spricht sich alsdann gegen die Meinung aus, als könne Anwesenheit von arseniger Säure in solchen Mengen, wie sie bei bemerkten Vergiftungen gewöhnlich in den Leichen bleibt, deren Fäulniss verhindern. Unter gleichen Umständen sei der Fäulnissprocess arsenfreier und arsenhaltiger Leichen ganz derselbe und die Bildung von Schwefelarsen in Leichen überhaupt ja nur eine Folge der Fäulniss. Warum letztere bisher

nicht häufiger wahrgenommen, sei eine noch zu lösende Frage. Der Verfasser hat sie trotz seiner zahlreichen Untersuchungen arsenhaltiger Eingeweide nur in den beiden oben erwähnten Fällen und in einem im Herbst 1867 untersuchten Falle, über den er später (N. Repert. f. Pharm. 17, p. 386) berichtet, beobachtet. — Dieser neue Fall liefert den Beweis, dass die Bildung des Schwefelarsens schon innerhalb der ersten Wochen der Zersetzung, also während des höchsten Fäulnissgrades stattfinden kann, und dass dieser Umwandlung namentlich diejenige arsenige Säure unterliegt, welche im festen feinkörnigen Zustande auf der Schleimhaut des Magens und Darmkanals hängen geblieben ist. Die Exhumation der betreffenden Leiche erfolgte im October 1867, in der achten Woche nach der Beerdigung. Der Sarg war in der Hauptsache unversehrt, die Leiche dagegen in hochgradiger Verwesung begriffen. Die Gedärme zeigten sich auf der Oberfläche etwas gelb gefärbt. Der Magen war an der rechten Seite durch eine mit einigen Quersprüngen versehene glänzende, trockne, intensiv gelbe Masse an den Querdarm angelöthet. Sein dünnbreiiger Inhalt hatte eine stark gelbbraune Farbe. Auf seiner rothgelben und gegen den Pförtner zu etwas blaurothen Schleimhaut befanden sich mehrere lebhaft gelbe Kreise. Auch die Schleimhaut des Zwölffingerdarms zeigte eine gelbe Beimischung, während auf derjenigen des Dünndarms nichts Besonderes zu bemerken war. Bei der chemischen Untersuchung wurde das gelb Färbende, nachdem ein Theil davon aus dem Mageninhalt durch Verdünnen mit wässrigem Weingeist und öfteres Abschlämmen als zartes gelbes Pulver isolirt war, leicht als Schwefelarsen erkannt. Dass zur Vergiftung auch hier nicht Schwefelarsen, sondern arsenige Säure gedient hatte, folgte aus der zarten Beschaffenheit des Schwefelarsens und der Art seiner Ablagerung, sowie auch daraus, dass in der Leber und Milz verhältnissmässig viel Arsen aufgefunden wurde.

Die *Casuistik der acuten Arsenikvergiftung* ist im Jahre 1868 wie gewöhnlich ziemlich ausgedehnt. So theilt das Journ. de Chimie méd. Juil. p. 325 eine Vergiftung mehrerer Personen in Paris durch Mehl, welches mit arseniger Säure vermengt war, mit, wobei ein Mädchen in Folge der Intoxication zu Grunde ging. Nicht ohne Interesse ist eine Arbeit von Isidor, genannt Dukerley und Eichinger aus Batna in Algier über eine Vergiftung durch *Arsenikseife,* welche zum Präpariren von Vogelbälgen diente, wegen der nervösen Symptome, die nach Beseitigung der ersten localen Erscheinungen sich einstellten, bestehend in Delirien, Ameisenkriechen, Sensibilitätsabnahme, Parese und Abmagerung an Füssen, Händen, Unterschenkeln und Vorderarmen, Palpitationen und Mydriasis, welche erst nach 6—8 Wochen verschwanden (Rec. de mém. de méd. milit. May. p. 419). In einem Falle von Dupuy (Gaz. des hôpitaux 145) rief bei einer Flechtenkranken der 1stündige Aufenthalt in einem Bade, das 12 Grm. Natron arsenicosum enthielt, 4 Stunden später Angst, allgemeine Hitze und Beklemmung hervor, wozu sich bald heftige Magenschmerzen mit

Uebelkeit, Trübesehen und Unsicherheit im Gange wegen Verminderung des Gefühls in den Beinen, Schwindel und heisse Haut gesellten, die erst nach 2 Tagen unter einer Behandlung mit Magnesia und ausleerenden Mittel sich verloren; diese Symptome entsprechen durchaus der acuten Arsenvergiftung, nur bleibt zu bedauern, dass keine Harnanalyse gemacht wurde, um die Diagnose ganz sicher zu stellen. Das Journal du Loiret (Journal de Chimie méd. Mai 1848 p. 249) berichtet über einen Fall, wo ein Herr anstatt Magnesia eine grosse Dosis Arsenik mit Wasser nahm, worauf er alsbald die entsetzlichsten Schmerzen fühlte und ungeachtet der grösstmöglichsten Sorgfalt des zu spät gerufenen Arztes seinen Leiden erlag. Ferner findet sich im Journ. de Chim. méd. Févr. p. 77 ein Fall von Arsenikvergiftung, wo eine Schlosserfamilie nach dem Genusse einer Sauce, zu der anstatt Mehl Rattengift benutzt war, gleich nach der Mahlzeit gefährlich erkrankte; jedoch wurde sie unter ärztlicher Behandlung mit Ausnahme der Mutter wiederhergestellt.

Arsenige Säure in ihrer Wirkung auf Wiederkäuer. — C. Lindquist (Upsala Läkareförenings Förhandlingar B. 3. H. 2. p. 216) hat, wie früher schon Leisering, Versuche über die eigenthümliche Wirkung der arsenigen Säure auf Wiederkäuer angestellt, wobei sich ergab, dass wenn man trockene Arsensäure zusammen mit trockenem Futter verfüttert, die drei ersten Mägen vollständig intact bleiben, während im Labmagen sich eine Entzündung ausbilden kann, welche nach längerer Zeit zur Perforation führt. Wird Grünfutter gleichzeitig gegeben, so erfolgt durch die sich bildende und zur Resorption gelangende Lösung rasch der Tod, ohne dass die örtliche Entzündung hervortritt. Die Lindquist'schen Untersuchungen sind durch den Umstand veranlasst, dass solche Perforationen des Labmagens vor mehreren Jahren in der Gegend von Freiberg beim Rindvieh vorkamen und die Bildung einer Magenfistel zur Folge hatten, und dass man in den callösen Rändern der Fistel bei der chemischen Untersuchung eine nicht unbeträchtliche Menge von arseniger Säure fand. Lindquist weist mit Recht darauf hin, dass die anatomische Lage des Labmagens vortrefflich dazu geeignet sei, dass die arsenige Säure in so energischer Weise wirken kann. Dass übrigens in der Nähe von Bergwerken, namentlich solchen, wo Bleierze geröstet werden, derartige Arsenvergiftungen stattfinden können, welche man früher oft unter die Kategorie der chronischen Bleivergiftung gebracht hat, geht daraus hervor, dass man auf einem Kleefelde bei Freiberg in Folge der Einwirkung des Hüttenrauches eine derartige Ablagerung von arseniger Säure fand, dass 1 Pfund grüner Klee anderthalb Gran arseniger Säure zeigte, die sich auch im Heu in der Nähe von Freiberg zu 0,0435 % fand.

Antidote der Arsenikvergiftung. — Ueber die Gegengifte bei Intoxication durch Arsenikalien, zu denen in neuester Zeit auch noch die in Zuckersyrup lösliche Modification des Eisenoxyds nach Köhler und Hornemann (Berl. klin. Wochenschr. 36. p. 373)

hinzukommt, gibt Chevallier (Annal. d'hyg. publ. Juillet. p. 124. Oct. p. 423) eine Uebersicht und Kritik auf Grund der vorhandenen Literatur, welche indessen nur bekannte Thatsachen vorführt und einen kürzeren Auszug nicht gestattet.

Zur *Arsenotherapie* ist die Anwendung der Fowler'schen Section in einem von Olivarès (Journ. de Chimie méd. Nov.) behandelten Falle von Gangraena senilis bemerkenswerth, weil nach Anwendung einer Reihe anderer Mittel dieselbe rasch zur Begrenzung des Brandes geführt zu haben scheint, wonach es sich wohl der Mühe lohnte in ähnlichen verzweifelten Fällen von den Arsenikalien Gebrauch zu machen.

Arsenhaltige Farben. — Dem Echo du Parlement belge entnahm das Journ. de Chimie méd. Avril. p. 183 folgenden Artikel: Eine Dame in La Haye, welche auf einem Balle ein grünes Kleid getragen, erkrankte beim Verlassen desselben unter allen Symptomen einer Vergiftung. Als man sich noch in Vermuthungen erschöpfte, wurde der Arzt der Dame zu einer Schneiderin gerufen, bei welcher er dieselben Symptome einer Intoxication beobachtete. Hier erfuhr er, dass die Patientin das oben erwähnte grüne Kleid angefertigt hatte. Die chemische Analyse des Stoffes, welcher zu der Robe benutzt war, ergab eine beträchtliche Menge Arsenik, auf welches das übrigens nicht tödtliche Unwohlsein Beider zurückzuführen ist. Dasselbe Journal, Sept. p. 446 berichtet über den Tod eines Tapezierers, der durch den Umstand herbeigeführt sein soll, dass dieser nach dem Ankleben einer arsenhaltigen grünen Tapete seine Mahlzeit verzehrte, ohne sich vorher die Hände gewaschen zu haben.

Chronische Arsenvergiftung durch arsenhaltige grüne Zimmeranstriche, Tapeten und Rouleaux. — Aus einer grösseren Arbeit von Kirchgässer in Coblenz (Casper's Vierteljahresschr. Oct.), welcher seit Ende 1865 in 21 Wohnungen die Folge der Verwendung grüner Arsenfarben beobachtete, heben wir hervor, dass, wenn auch in den meisten Fällen die Verstäubung hinreichend das Zustandekommen der Vergiftung erklärt, doch in einzelnen, wie dies früher Pappenheim und Th. Husemann betonten, wo es sich um Zimmeranstriche handelt, die unter verschiedenen Kalkanstrichen oder Tapeten liegen, und zur Intoxication führen, das Auftreten einer flüchtigen Arsenverbindung angenommen werden muss. In Zimmern, wo der grüne Arsenanstrich die Oberfläche der Wand bildet, konnte Kirchgässer, ebenso wie in einem Zimmer, wo grüne Rouleaux schädlich gewirkt hatten, Arsen im Staube nachweisen, während in Localitäten mit grünen Tapeten oder bedecktem arsengrünen Anstriche der Staub nicht arsenhaltig war. Von 8 Kranken wurde durch C. Holthof der Harn untersucht, und zwar 7mal in der Weise, dass die Menge von 6—8 Pfund Harn mit Salzsäure angesäuert und hierauf 8 Tage lang unter öfterem Erwärmen Schwefelwasserstoff durchgeleitet, der Niederschlag auf einem mit Chlorwasserstoffsäure vorher ausgezogenen Filter gesammelt, getrocknet, hierauf wiederholt mit Salpetersäure

eingedunstet, dann die Salpetersäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Masse eingedunstet und geschmolzen, dann die Schmelze mit Schwefelsäure zersetzt und die klare Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat gebracht wurde. Hierbei wurde 6mal ein positives Resultat erhalten.

Kakodylsäure. — Während man nach den Untersuchungen von C. Schmidt und Chomse die Kakodylsäure für unbedeutend wirkend hielt, zeigt Ledahn (Lit. Verzeichniss 19.), dass dieselbe Kaninchen schon in unbedeutenden Gaben tödtet und in Bezug auf die Erscheinungen bei Lebzeiten, insonderheit das Sinken der Temperatur, sowie auf die Befunde post mortem (örtliche Entzündung im Darm, Verfettungen) der arsenigen Säure analog wirkt, der sie allerdings quantitativ an Wirksamkeit nachsteht. Da im Harn ausser unveränderter Kakodylsäure auch Arsen als solches auftritt, ist eine Spaltung im Organismus anzunehmen und scheinen die Experimente von Chomse zu andern Resultaten geführt zu haben, weil von ihren Versuchsthieren eine grosse Parthie Kakodylsäure wieder erbrochen wurde.

7. Antimon.

Zur Toxicologie des Brechweinsteins, von Alf. Nobiling (Ztschr. für Biologie. IV. 1. p. 40). — Die in Folge einer Münchener Preisaufgabe von Nobiling angestellten Versuche über die Wirkung fortgesetzter kleiner Gaben von Brechweinstein sind besonders interessant in Bezug auf die Frage, welchem Bestandtheile der genannten Verbindung die Wirkung zuzuschreiben ist. Diese zeigt sich in einer doppelten Richtung, nämlich einmal auf das Herz und zweitens auf den Darmcanal, und ist die Wirkung auf ersteres nach Nobiling's Versuchen auf das Kali, die auf den Darmcanal gerichtete auf das Antimon zurückzuführen, während der Weinsäure in der Verbindung überhaupt eine Wirkung auf den Organismus nicht zukommt. Zu diesem Resultate gelangte Nobiling besonders durch vergleichende Versuche an Fröschen, wo er zunächst die Wirkung des Brechweinsteins auf das Herz nach Injectionen in Schenkel und Rücken, dann auch bei Fröschen mit zerstörter Medulla oblongata, an ausgeschnittenen Froschherzen und bei directer Injection in das Herz als eine directe lähmende constatirte, dann die Vergiftungserscheinungen mit anderen zu dem Brechweinstein in Beziehung stehenden Verbindungen verglich. So fand er eine grosse Aehnlichkeit zwischen Brechweinsteinwirkung und der Wirkung des weinsauren Kalis, wo sogar die Sectionsergebnisse (Schwellung und Blutreichthum der Leber, Nieren u. s. w.) harmoniren sollen, während weinsaures Natron weder das Herz afficirte noch tödtlich wirkte. Weinsaures Antimonoxyd afficirte die Herzaction nie so wesentlich wie Brechweinstein oder weinsaures Kali, bedingte keine Leber- und Nierenhyperämie, dagegen starke diffuse Injection der Schleimhaut in Magen und Duodenum. Mit Natronbrechweinstein (Stibio-Natron tartaricum) vermochte

Nobiling den Tod nicht herbeizuführen, dasselbe afficirte das Herz nicht merklich, brachte aber die dem Antimon zukommenden Darmerscheinungen hervor. Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak zeigte sich dem Natronbrechweinstein analog wirkend. Weinsaures Kupferoxydkali und weinsaures Kupferoxydnatron verhielten sich in gleicher Weise wie die entsprechenden Antimonverbindungen, so dass beide Magen- und Darmentzündung producirten, während nur das weinsaure Kupferoxydkali die Kalibrechweinsteinerscheinungen (zuerst Vermehrung, dann Verminderung der Puls- und Respirationsfrequenz, mit gleichzeitiger Abnahme der Grösse des Pulses, allgemeine Schwäche, Krämpfe und diastolischen Herzstillstand) bewirkte. Die Differenzen in der Wirkung des Kali- und Natronbrechweinsteins ergaben sich auch bei Versuchen an Säugethieren.

Die eigenthümlichen Folgerungen, welche Nobiling in therapeutischer Beziehung aus seinen Versuchen zieht, dürfen nicht übergangen werden. Nobiling will den Brechweinstein aus der Materia medica entfernt wissen, weil er, als Brechmittel gegeben, Collapsus herbeiführe, weil bei der Darreichung in kleinen Dosen, wo man kein Erbrechen, sondern nur Uebelkeit und Herabsetzung der Frequenz des Pulses und der Respiration bewirken will, die Dosis nicht für alle Individuen passe und man oft Erbrechen und Collaps erhalte, weil bei längerer Darreichung oft Geschwürsbildung durch Tartarus stibiatus bedingt und bei Typhuskranken dadurch neben übermässigem Collapsus auch Diarrhoe hervorgerufen werde, und schlägt vor, als Emeticum den (wie der Brechweinstein) in Wasser nicht zersetzlichen *Ammoniakbrechweinstein* statt Kalibrechweinstein und als Antifebrile kleine Dosen Kalisalze zu geben. Wir zweifeln sehr, dass die Praktiker an dem Vorschlage Gefallen finden werden, auch lässt sich durch kleine Gaben Kalisalze keine solche Erniedrigung der Temperatur erzielen, wie durch den Kalibrechweinstein, so dass es doch scheint, als ob bei dieser Wirkung noch etwas anderes vorliege als das Kali, das in der Quantität, wie es sich in einem Gran Brechweinstein findet, auf den Organismus gar keine Wirkung hat.

Ein eigenthümlicher *Fall von Antimonvergiftung* (Pharm. Journ. and Transact. Nov. p. 325), welcher mit dem Tode endigte und wobei im Leichnam grosse Mengen von Antimon in verschiedenen Körpertheilen gefunden wurden, betrifft eine mit ihrem Liebhaber nach Melbourne durchgegangene Ehefrau, welche dem Trunke ergeben war und gegen die Folgen desselben Brechweinsteinlösung zu nehmen pflegte; auch scheinen Seydlitzpulver, welche nach einer sonderbaren Vorschrift Antimon enthielten, zum Zustandekommen der Intoxication mitgewirkt zu haben.

8. Silber.

Vergiftung durch Höllenstein. — Von zwei im Journal de Chimie méd. (Août. p. 386 u. 385) mitgetheilten Fällen von Intoxication durch Argentum nitricum verlief der eine, in welchem ein

zum Aetzen benutztes Stück Höllenstein von einem Knaben verschluckt wurde, in Folge der schleunigen Darreichung von Kochsalz günstig. Der zweite betrifft zwei Bauern, welche aus einer ihnen zur sorgfältigen Aufbewahrung übergebenen Flasche, deren von ihnen für Wein gehaltenen Inhalt eine zu photographischen Zwecken dienende Höllensteinlösung gewesen sein soll, tranken. Der Umstand, dass nach dem Genusse sehr rasch Convulsionen auftraten und der Tod erfolgte, lässt vermuthen, dass es sich hier wohl nicht um eine Vergiftung durch Höllensteinlösung, sondern um eine solche durch das in der Photographie so viel gebrauchte Cyankalium handelt.

Zur *chronischen Silbervergiftung* bringt Liouville (Gaz. méd. de Paris. 39) einen interessanten Beitrag, indem er bei einer Frau, die 5 Jahre vor ihrem Tode etwa 7 Grm. Argentum nitricum innerhalb 270 Tagen als Medicament genommen hatte, in den Nieren isolirte schwarzblaue Punkte fand, die sich in Alkohol Monate lang nicht verfärbten, während Cyankalium und Salpetersäure eine Entfärbung bedingten. Cloëz stellte aus den Nieren das Silber metallisch dar. Dieselbe schwarze Punktirung fand sich in den Nebennieren und in den Plexus choroidei, sonst bestand keine Argyrie, dagegen in den Nieren Morbus Brighti, dessen Zustandekommen Liouville auf Rechnung des Silbersalpeters bringen will. Einen schwarzen Saum am Zahnfleische constatirte Liouville schon nach einer 14tägigen Silbercur, wo 30 Cgm. Silbernitrat einverleibt waren. Liouville will derartige Curen inhibirt wissen, sobald Eiweiss im Urin erscheint; doch ist die Silber-Albuminurie, die er annimmt, bis jetzt für Referenten recht problematisch.

9. Quecksilber.

Aus der *Casuistik der acuten Quecksilbervergiftung* ist als von hohem Interesse eine Mittheilung von Jul. Klob (Wien. medicin. Presse. 27) hervorzuheben. In einer Zündhütchenfabrik zu Wien erkrankte eine mit Füllung der Kupferhütchen betraute Arbeiterin, wahrscheinlich in Folge des Verschluckens von an ihren Händen haften gebliebener Zündmasse, die aus *Cyanquecksilber*, chlorsaurem Kali und Glasstaub bestand, in der Weise, dass sie nach einem tagelang anhaltenden unbedeutenden Unwohlsein plötzlich in einen Anfall von heftiger Exaltation mit Schreien und Beissversuchen verfiel, ohne dass dabei Temperatur und Puls gesteigert waren, dann trat Gelbsucht, Thränenfluss und Aufgetriebensein der Magengegend, auch hochgradige Mundentzündung ein und schon nach einem Tage erfolgte der Tod. Wie auffallend diese Erscheinungen bei Lebzeiten sind, so treten doch die Symptome des Leichenbefundes noch auffallender hervor, indem sich hochgradige fettige Degeneration der Leber, Nieren, Muskeln und des Herzfleisches bei trüber Schwellung der Magendrüsen in der Gegend des Pylorus und bei flüssigem Zustande des Blutes, in dem mikrosko-

pisch die farblosen Blutkörperchen erheblich vermehrt gefunden wurden, constatiren liessen.

Ferrand (Union méd. 32) berichtet über die Erkrankung einer Frau durch Quecksilberdämpfe, denen dieselbe auf eine eigenthümliche Weise ausgesetzt gewesen war, indem nämlich ihr Gemahl auf einem tragbaren Ofen in einem kleinen Zimmer (allerdings bei geöffnetem Fenster) Quecksilber von Steinen abdampfte, die er für goldhaltig hielt, in welchem Zimmer die betreffende Frau einige Stunden verweilte und später auch bei geschlossenem Fenster die Nacht hindurch schlief. Nachdem sich schon einige Stunden nach der fraglichen Operation trockener Husten, etwas Uebelkeit, Appetitmangel und Druck in der Magengrube eingestellt hatten, erfolgte am Tage darauf starke Dyspnoe mit krampfhaften Husten, Erbrechen, dann Speichelfluss und höchst heftige Mundentzündung, welche zu diphteritischen Geschwüren führte, endlich nach 5 Tagen ein masernähnlicher Ausschlag, der nach einer Woche schwand und neben diesen Erscheinungen bohrende Schmerzen in der Tiefe der Extremitäten. Während der Mann, der nur kürzere Zeit den Quecksilberdämpfen ausgesetzt gewesen, nur eine rasch vorübergehende Mundaffection bekam, dauerte die Krankheit der Frau über einen Monat.

Von nicht geringem Interesse ist eine in dem Pharm. Journ. Febr. Second Series. Vol. IX. No. VIII p. 395 mitgetheilte Quecksilber-Vergiftung von 80 oder 90 Knaben im Walton-le Dale-Arbeitshause zu Preston, denen der Oberaufseher wegen einer bevorstehenden Inspection ungefähr einen halben Esslöffel voll Unguentum Hydrargyri cinereum gegen Ungeziefer auf die Köpfe reiben liess, wonach alle am folgenden Tage erkrankten und einer sogar seine Reinigung mit dem Leben bezahlen musste.

In einem von Lamberg (Upsala Läk. Förhandl. B. III. H. 7. p. 681) mitgetheilten Falle von Mercurialismus war ebenfalls die graue Salbe, welche man noch durch Zusatz von metallischem Quecksilber verstärkt und in der Menge von etwa einer Obertasse einem 15jährigen Mädchen wegen Kopfausschlages in Kopf und Rumpf eingerieben hatte, die Ursache. Hier hatte sich in Folge der den intensiven Speichelfluss begleitenden vernachlässigten Geschwürsbildung im Munde eine complete Verwachsung der Wangenschleimhaut und der Unterlippe mit dem Unterkiefer gebildet, wodurch der Kiefer unbeweglich wurde. Noch 4 Monate nach der Vergiftung konnte man im Urin nach der Methode von Reinsch Quecksilber nachweisen.

Die *Verhältnisse der Quecksilberresorption* sind von Blomberg (Lit. Verz. 22) unter Leitung des Prof. Becker in Helsingfors einer neuen experimentellen Prüfung unterworfen, die, wenn sie auch im Wesentlichen die Ansichten von Voit als richtig erkennt, doch in einigen Punkten zu abweichenden Resultaten gelangte. Blomberg konnte bei mercurialisirten Kranken auf galvanischem Wege sehr häufig im Urin und sowohl auf diesem Wege als mit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür das Metall in den Fä-

ces einer der Schmiercur unterworfenen Patientin 6 Wochen nach der letzten Einreibung nachweisen; auch in der Milch einer Ziege, die alle 3 Tage 5 Gran Calomel bis zum Eintritte von Mercurialismus erhielt, fand sich noch einige Wochen später nach Darreichung von Jodkalium Quecksilber. Hinsichtlich des mikroskopischen Nachweises von Quecksilberkügelchen legt Blomberg kein Gewicht auf die Grösse derselben, betrachtet dagegen als characteristisch, dass sie bei auf- und durchfallendem Lichte in der Mitte einen dunklen Punkt haben, innerhalb dessen bei sehr grossen Kügelchen noch ein hellglänzender Punkt sich befindet, und um ersteren einen mattglänzenden Rand, dessen hellste Stelle vom Lichte abgewendet ist, dass dasselbe Bild auch bei blos auffallendem Lichte sich zeigt, wobei nur der Rand etwas glänzender hervortritt, während sie bei bloss durchfallendem Lichte (ebenso wie die allerkleinsten mikroskopisch sichtbaren Kügelchen bei jeder Beleuchtung) ganz schwarz erscheinen. In 3 Jahr altem Unguentum Hydrargyri cinereum wurde von Blomberg neben fettsaurem Quecksilberoxydul auch fettsaures Quecksilberoxyd und neben freiem Quecksilberoxydul auch freies Quecksilberoxyd und zwar nach demselben Verfahren, mittelst dessen Voit negative Resultate erhalten hatte, nachgewiesen, während sich in frischer oder noch nicht lange zubereiteter Salbe oxydirtes Quecksilber nur in sehr geringer Menge fand. Bei einer eben verstorbenen Person rieb Blomberg in die Beugefläche des Vorderarms eine Drachme grauer Salbe ein, die er bis zum folgenden Tage sitzen liess und dann mehrere Male mit warmem Wasser und Seife abwusch. An der abpräparirten und getrockneten Haut konnten an verschiedenen Stellen in tieferen Lagen der Oberhaut, im Rete Malpighii und in der Lederhaut selbst Quecksilberkügelchen von dem obenbemerkten optischen Verhalten und von der Grösse zwischen 0,0825 und 0,00495 Mm. nachgewiesen werden, die in einzelnen Präparaten in die Ductus der Schweissdrüsen eingedrungen zu sein schienen und an denen nichts auf beginnende Oxydation hindeutete. Blomberg führte den Nachweis solcher Kügelchen auch bei Katzen, denen 14 Tage lang täglich graue Salbe eingerieben wurde, im Corium und Unterhautzellgewebe, dagegen nicht in Galle, Leber, Milz und Nieren. Bei Katzen, welchen Pillen aus höchst fein zerriebener grauer Salbe mit Süssholzpulver gegeben wurden, fand Blomberg 7 Stunden später in Leber, Milz und Nieren, sowie im Parenchym der Darmzotten, nicht aber in deren Epithel Quecksilberkügelchen in characteristischer Weise. Ferner constatirte Blomberg, dass dünne Membranen (Goldschlägerhäute) für Quecksilberdampf permeabel sind, so dass also die Resorption des Quecksilbermetalls in Dampfform als möglich gelten muss.

Wenn sich Blomberg auch der Ansicht von Voit anschliesst, dass das metallische Quecksilber im Blute als Oxydalbuminat zugegen sei, so negirt er doch eine Verwandlung des ersteren in Sublimat und eine secundäre Umsetzung des Sublimats zu Oxyd bei der Albuminatbildung und nimmt dafür an, dass das Queck-

silbermetall direct durch das Ozon des Organismus oxydirt werde und das Oxyd in Statu nascenti eine in Kochsalz und Eiweisslösung sich lösende und so im Organismus circulirende Verbindung mit Eiweiss bilde. Blomberg macht darauf aufmerksam, dass die Voit'sche Theorie nicht in Einklang zu bringen sei mit der Thatsache, dass Sublimat bereits zu 3 Gran tödtlich wirken kann, welche Menge bei Inunctionscuren, bei denen in Wirklichkeit die Erscheinungen der Sublimatvergiftung niemals eintreten, sich so leicht zu bilden vermag. Voit's Angabe, dass durch 14 Tage hindurch täglich eine Zeit lang fortgesetztes Schütteln von chemisch reinem Quecksilber und Kochsalzlösung bei Gegenwart von Luft sowohl Calomel als Sublimat sich bilde, wird dabei von Blomberg bestätigt.

Hinsichtlich der Resorption des *Calomel* ist Blomberg durch Versuche zu der Anschauung gelangt, dass dabei das Eiweiss die grösste Rolle spiele und das Quecksilber entweder in Folge von directer Umsetzung des Calomels mit Eiweiss oder nach zuvoriger Bildung von Quecksilberchlorid und dann eintretender Quecksilberoxydalbuminatbildung in Lösung bringe. In gleicher Weise wie Calomel verhält sich nach Blomberg auch Quecksilberjodür, das in concentrirter Kochsalzlösung sich unter Bildung von Quecksilbermetall und Quecksilberjodid etwas löst, welches letztere sich in einer Kochsalzlösung von der Concentration, wie sie Blut und Magensaft zeigen, auflöst. In Bezug auf den letzteren Vorgang concedirt Blomberg nicht die Ansicht von Voit, dass dabei eine Wechselzersetzung in Sublimat und Jodnatrium vor sich gehe und nimmt die Bildung eines Doppelsalzes an, wobei er hervorhebt, dass, da das Quecksilberjodid auch mit Eiweiss Quecksilberlösung gibt, dasselbe sowohl in der Form des Albuminats als in Verbindung mit Chlornatrium zur Resorption gelangen kann.

Ueber den Nachweis des Quecksilbers im thierischen Organismus hat L. Riederer (Neues Repertor. f. Pharmac. Bd. 17, p. 275 bis 272) im Anschluss an Voit's frühere Arbeiten über die Aufnahme des Quecksilbers in den Körper (s. Jahresber. f. 1858, p. 231) eine Versuchsreihe ausgeführt, der wir Folgendes entnehmen. Der Verfasser sah sich zunächst nach einem Verfahren um, welches eine genauere quantitative Bestimmung des aus den organischen Substanzen abgeschiedenen Quecksilbers zuliess. Hat man das organische Material mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Wärme möglichst zerstört und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, so falleu bekanntlich mit dem Schwefelquecksilber organische Substanzen nieder, die sich auch durch wiederholtes Auflösen und Fällen nur schwierig vollkommen entfernen lassen. Dieser Umstand wird für die quantitative Ermittelung namentlich dann sehr störend, wenn die Menge des vorhandenen Quecksilbers sehr gering ist. Der Verfasser empfiehlt daher die Anwendung der Dialyse, von deren Brauchbarkeit für den quantitativen Nachweis von Quecksilber neben viel organischen Substanzen er sich durch Versuche überzeugt hat. Er schlägt vor, das organische Material

in der bekannten Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu zerstören und die erhaltene Lösung, anstatt sie sogleich der Dialyse zu unterwerfen, zuerst mit Schwefelwasserstoff zu fällen, um dann die Lösung des Niederschlags in wenig Salzsäure und chlorsaurem Kali während 5 Tagen gegen etwa 500 Cub.-Cent. Wasser auf den Dialysator zu geben. Darauf wird der Rückstand etwas eingeengt und nochmals gegen etwas mehr Wasser dialysirt. Das aus den vereinigten Flüssigkeiten gefällte Schwefelquecksilber wird mit Ammoniak, Schwefelammonium und verdünnter Salpetersäure gewaschen und endlich noch mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt. Bei einem mit einer Mischung von 0,2850 Grm. Sublimat und 200 Cub.-Cent. Blut angestellten Versuche, bei welchem jedoch die durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltene Flüssigkeit unmittelbar und zwar 4mal hintereinander der Dialyse unterworfen wurde, betrug die Gesammtmenge des erhaltenen Schwefelquecksilbers 0,2425 Grm. anstatt 0,1440 Grm., also 99,4 % der zu erwartenden Menge. Davon kamen auf die bei der ersten Dialyse erhaltene Flüssigkeit 44,7 %, auf die zweite 39,1 %, auf die dritte 15,6 % und auf die vierte unwägbare Spuren.

Mit Hülfe des beschriebenen Verfahrens bestimmte nun der Verfasser bei Hunden, welche längere Zeit hindurch Calomel erhielten, die Vertheilung des Quecksilbers im Organismus. Einem ziemlich alten, starkleibigen Dachshunde wurde im Laufe von 31 Tagen, nach welcher Zeit er zu Grunde ging, in 68 Dosen 2,789 Grm. Calomel beigebracht. Während der ganzen Zeit wurden Harn und Koth sorgfältig gesammelt. Bei der Untersuchung wurden in dem gesammten ausgeschiedenen Koth 77 %, im Harn 2 % des verzehrten Calomels aufgefunden, während die Leber nur 0,5 %, die Muskeln 0,4 % und Gehirn, Herz, Lunge, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden, Penis zusammen 0,3 % davon enthielten. Der Verlust mag theils auf der Ungenauigkeit der Analyse und darauf beruhen, dass Haut, Fett, Skelett und andere Körpertheile nicht untersucht wurden, theils aber auch daher rühren, dass die das Calomel enthaltenden eingegebenen Fleischklümpchen oft 6 — 8 Mal wieder erbrochen wurden, was unvermeidlich einen Verlust an Calomel bedingen musste. Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass von dem angewandten Calomel höchstens 0,6397 Grm. in das Blut und die Organe gelangt sind, wovon dann noch ein Bruchtheil mit dem Harn wieder eliminirt wurde. In der Leber fand sich relativ am meisten Quecksilber, in den Muskeln relativ wenig. Ueberall wurden noch Spuren von Kupfer angetroffen, und zwar wurden aus der Leber 0,002 Grm. Schwefelkupfer, aus den übrigen angegebenen Organen zusammen 0,005 Grm. erhalten. — Bei einem zweiten Versuche sollte namentlich festgestellt werden, wie lange das Quecksilber nach der Darreichung im Körper zurückbleibt. Ein kleiner Hund von 5 Kilogrm. Gewicht erhielt binnen 29 Tagen in 69 Portionen 1,709 Grm. Calomel. Nach dieser Zeit trat Gefahr für das Leben des Hundes ein; die Darreichung von Calomel wurde daher unterbrochen, aber während weiterer 81 Tage (nach 14 Ta-

gen war das Befinden des Hundes wieder normal) Koth und Harn gesammelt. Von dem verzehrten Calomel wurden wieder aufgefunden: im Koth während der Darreichung 64%, nach der Darreireichung 3,3%, im Harn während der Darreichung 2,7%, nach der Darreichung 0,15%, in den Muskeln Spuren, im Ganzen also 70,5%. — Der Verfasser zieht aus diesen Beobachtungen den Schluss, dass bei Darreichung von Calomel nur eine sehr geringe Menge Quecksilber vom Darm aus in die Säftemasse übergeht, dass diese aber ziemlich lange im Körper zurückbleibt, da auch in längerer Zeit davon nur wenig durch den Harn entfernt und nachher immer noch Quecksilber im Körper gefunden wird.

L. A. Buchner (Neues Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 272) wird durch Riederer's Arbeit an eine vor einigen Jahren in München vorgefallene Vergiftung mit ätzendem Quecksilbersublimat erinnert, deren chemische Untersuchung ihm übertragen war. Ein erwachsenes Mädchen hatte absichtlich etwa zwei Esslöffel einer reinen wässrigen Quecksilberchloridlösung genommen, welche, wie die Untersuchung des zurückgebliebenen Restes herausstellte, mindestens 1 Grm. des festen Giftes enthalten haben mochten. Der Tod erfolgte erst nach mehreren Tagen. Zur chemischen Prüfung wurden übergeben: etwas Schleim aus der Rachenhöhle, der Speiseröhre, dem Kehlkopf und der Luftröhre, der Magen, Zwölffinger- und Dünndarm sammt deren Inhalt, endlich Leber und Nieren. Trotz neuester Untersuchung konnten mit Sicherheit nur geringe, keineswegs wägbare Spuren von Quecksilber im Magen und Zwölffingerdarm nebst deren geringem Inhalt, eben so in der Leber und den Nieren aufgefunden werden, dagegen nicht in dem fast leeren Dünndarm und im Schleim. Es musste also auch hier, wie bei Riederer's Versuchen, der allergrösste Theil des Giftes mit den Darmentleerungen aus dem Körper entfernt worden sein. Die vorhandenen Quecksilberspuren wurden dadurch sicher erkannt, dass in diejenige Flüssigkeit, welche resultirte, als nach vorgängiges Zerstörung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und darauf folgender Behandlung mit Schwefelwasserstoff der Schwefelniederschlag warm in Königswasser gelöst, die Lösung auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und mit etwas Wasser wieder verdünnt worden war, ein kleines Stück blanken Kupferdrahtes während 1—2 Tagen gesteckt wurde. Die Oberfläche des Kupfers erschien alsdann schwach grau gefärbt und es konnte beim Erhitzen des vorsichtig zwischen Fliesspapier abgetrockneten Drahtes in einer nicht zu weiten Probirröhre ein sehr schwaches ringförmiges graues Sublimat erhalten werden, welches unter dem Vergrösserungsglase mit Mühe metallisch glänzende Kügelchen wahrnehmen liess. Auch nahm das Sublimat eine rothe Farbe an, als man einen Tropfen Jodtinctur auf den Boden des Röhrchens brachte und verdunsten liess.

10. Kupfer.

Wie schon früher Vohl hat neuerdings Th. Werner in Breslau in Brod, welches in mit alten Eisenbahnschwellen geheitzten

Backöfen gebacken war und bei einer Bahnwärter-Familie Uebelkeit hervorgerufen hatte, Spuren von Kupfer und Zink nachgewiesen (Pharmaceut. Ztschr. f. Russland, Aug. p. 601). Bekanntlich ist in Preussen den Bäckern der Gebrauch von Eisenbahnschwellen als Heizmittel untersagt.

Von einer Kupfervergiftung durch Kuchen, welche mit kupferhaltigem Schmalz gebacken waren, macht Vander Weyde (Americ. Journ. of Pharm. March.) Mittheilung. Dieselbe betraf 8 Personen und das Schmalz, welches sie bedingte, war wahrscheinlich in Folge einer Verfälschung mit Stärkemehl, Wasser, Kalk und Alaun rasch sauer geworden und hatte später durch Stehen in einem kupfernen Gefässe sich mit dem Gifte imprägnirt, welches in Form vieler stecknadelkopfgrosser, grüner Punkte sich in der Fettmasse manifestirte. Derartige Verfälschungen des amerikanischen Schmalzes, welche zu derartigem raschen Sauerwerden Anlass geben, sind ja auch schon früher mehrfach zur Beobachtung gelangt.

Ed. Clapton (Med. Times and Gaz. June 20.) beobachtete Kupfervergiftung bei einem Matrosen, der während einer Seereise mehrere Monate lang, wie auch die übrige gleichfalls in Folge davon erkrankte Schiffsmannschaft, in einem kupfernen Kessel aufbewahrten Citronensaft genossen hatte; bei einer Blumenmacherin und bei einem Kupferschmiede. In allen 3 Fällen bestanden die gewöhnlichen gastrischen Symptome, und fand sich ausserdem eine deutliche grüne Linie am Zahnfleische, nebst grünen Flecken an den Zähnen selbst. Aehnliche Grünfärbung der Zähne fand Clapton auch bei 16 Arbeitern in einer Kupferwerkstatt, ohne dass diese jedoch Erscheinungen von Kupfervergiftung darboten, obschon der Nachweis, dass sie fortwährend Kupferstaub inhalirten, geliefert wurde.

11. Blei.

Zur chronischen Vergiftung durch Bleipräparate. — Bekanntlich ist chronische Bleivergiftung nicht selten durch *Schnupftabak* herbeigeführt, der in Blei verpackt gewesen ist, wovon noch im vorjährigen Berichte p. 459 zwei Fälle berichtet wurden. Bezirksarzt Flinzer in Chemnitz hat in den Monaten Februar bis April 1866 die aus sämmtlichen Städten und Dörfern seines Bezirkes unter Vermittlung der Polizeibehörden requirirten, in Stanniol verpackten Schnupftabakssorten durch Muth einer chemischen Analyse unterziehen lassen (Vierteljahresschr. f. ger. Med. IX. 1 p. 175). Die Tabake, vorzugsweise sog. Pariser und Râpé de France, welche in Stanniol verpackt waren, kamen besonders in den Städten, viel weniger in den Dörfern vor und stammten aus 10 Fabriken, deren 5 ihre Erzeugnisse in bleifreien Hüllen verpackt hatten, während bei 2 das Stanniol einen starken Bleigehalt hatte und bei den übrigen 3 die Verpackung rein aus Blei bestand und nur Spuren von Zinn enthielt. In dem Schnupftabak in den bleihaltigen Stan-

niol- und in den Bleiverpackungen war der Bleigehalt stets deutlich nachzuweisen; in einer als „Nasenmarocco“ bezeichneten, in reinem Blei verpackten Sorte fand sich in der Mitte des Paquets 0,31 % Blei, ebenso in der Mitte eines sog. Râpé de France, der, unmittelbar vom Rande der Stanniolhülle entnommen, 0,76 % enthielt.

Eine Vergiftung durch innerlich als Medicament genommene *Bleizuckerpillen*, und zwar nach 10tägigem Gebrauche von täglich ½ bis 1 Decigr., characterisirt durch Appetitlosigkeit, Schmerzen in Magen-, Leber- und Nierengegend, sowie in den Füssen, beschreibt Hérard (Journ. de chim. méd. Juill. p. 327).

Hitzig (Lit.-Vz. No. 26) macht auf ein neues ätiologisches Moment der chronischen Bleivergiftung aufmerksam, bestehend in der Behandlung von *Rosshaaren* mit Blei, um ein gut aussehendes, gleichmässig schwarz gefärbtes und schwereres Präparat zu erzielen. Die Rosshaare werden in einen grossen Kessel schichtenweise mit Bleioxyd gepackt (anfangs im Verhältnisse von 9 : 1, bei späteren wie 18 : 1), dann mit Essigspriet und Wasser beschüttet und gekocht, hierauf herausgenommen, getrocknet und mechanisch in dem sog. Wolf von dem Blei gereinigt. Der hierbei entstehende Bleistaub kann Vergiftung bei den Arbeitern bedingen, andrerseits aber auch das in schlechten Sorten keineswegs vollständig entfernte Blei besonders bei mangelhafter Ausführung des Wolfens bei Benutzung der Rosshaare zu Matrazen gefährlich werden. Naunyn fand selbst in Rosshaaren einer guten Fabrik 3,5 % mechanisch beigemengter in Essigsäure löslicser Bleiverbindungen.

Zu acuter Bleivergiftung können seht leicht *Visitenkarten* Anlass geben, welche Wittstein (Vierteljschr. f. prakt. Pharm. XVII, 1. p. 104) durch E. Ebert aus Chicago analysiren liess. Dieselben haben auf beiden Seiten einen dem bekannten Moiré métallique des Weissblechs ähnlichen Ueberzug, der aus Bleizucker besteht, wovon eine Karte 6,6 Gran, somit eine für ein 3- bis 5jähriges Kind tödtliche Gabe, enthält. Ebenso kann möglicherweise *bleihaltiges Filtrirpapier*, wenn solches in den Apotheken benutzt wird, einen Bleigehalt von Medicamenten veranlassen und dadurch schädlich werden. Bobierre in Nantes (Journ. de Chim. méd. May. p. 266) richtet die Aufmerksamkeit auf ein von ihm untersuchtes *Haarfärbemittel*, das aus einer Lösung von unterschwefligsaurem Blei in Solution von Kali hyposulfurosum besteht und auf das in Küchen zum Anzünden dienende *chemische Feuer* (braise chimique), welches nicht weniger als 5 % Plumbum aceticum enthält.

Vor *bleihaltigem Filtrirpapier* warnt Apotheker Albers (Archiv d. Pharm. 184, p. 77), dem ein solches von einer renommirten Handlung verkauft wurde. Auch fand er bei einer Apothekenrevision den Liquor Kali acetici bleihaltig in Folge davon, dass zur Filtration bleihaltiges Filtrirpapier gedient hatte.

Das Pharmaceutical Journal. Febr. Second Series, Vol. IX. No. VIII. p. 395 enthält einen Bericht über eine zufällige Bleiintoxication, wo verschiedene Feldarbeiter nach dem Genusse von

6—7 Quartier bleihaltigem Apfelwein, im Laufe des Tages, von Erbrechen, Krämpfen, Spasmen und andern Vergiftungssymptomen befallen wurden; auch der characteristische Bleisaum am Zahnfleische fehlte nicht. Der eine Patient, ein 32jähriger Mann, starb, ehe man im Stande war, ihm Arzenei darzureichen, unter grossen Beängstigungen; die übrigen, deren Leben eine Zeit lang von den Aerzten aufgegeben wurde, erholten sich allmälig wieder. Eine von Herapath gemachte Analyse ergab, dass der Apfelwein Bleisalze enthielt im Verhältniss von 1 Gran Metall auf die Gallone. Das Blei war durch Schadhaftigkeit der Mühle, worin das Obst vermahlen war, in den Apfelwein gelangt.

Wahrscheinlich zur Bleivergiftung gehörend ist die von Van der Weyde (Medic. and Surgic. Report. Febr. 8.) erzählte Intoxication eines 4jährigen Kindes in Tenessee durch Aepfel, welche in einer Zinnkanne aufbewahrt waren; dieselbe characterisirte sich durch Glottiskrampf und Erbrechen und verlief in 2 Tagen günstig. In der fraglichen Kanne fand sich die Verzinnung, aus Blei und Zinn gebildet, abgelöst, so dass es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass hier apfelsaures Bleioxyd, vielleicht unter Mitwirkung von apfelsaurem Zinnoxyd, als Ursache der Vergiftung anzusehen ist.

Zu den *Erscheinungen der Bleivergiftung* scheint nach Neftel auch der in Amerika viel bei Frauen beobachtete sog. *Vaginismus* (Schmerzhaftigkeit beim Beischlafe, so dass dieser nicht ausgeübt werden kann) zu gehören (Centralbl. für d. med. Wissensch. 52). Von Bucquoy (Union méd. 74) und von Murchison (Lanc., Aug. 15.) wird auf den Zusammenhang von Gicht und Bleivergiftung hingewiesen, auf welchen schon früher bekanntlich Garrod aufmerksam gemacht hatte. Vielleicht steht damit im Zusammenhange ein Befund, welchen Nicaise (Gaz. méd. de Paris 20. 21.) betont, nämlich die früher schon von Plater, Mérat und Gubler beobachtete Auftreibung des Handrückens, die als eine Affection der Sehnen und Sehnenscheiden aufgefasst werden muss.

12. Eisen.

Kaliumeisencyanür. — Czarlinski (Literatur-Verzeichniss No. 32) fand durch Versuche an Kaninchen, dass die Resorption von Kaliumeisencyanür bei subcutaner Injection weit rascher (in 5—9 Min.) als bei interner Application (durchschnittlich 15 Min. Schwankungen zwischen 10 u. 42 Min.) erfolgt und dass hinsichtlich der Resorptionsgeschwindigkeit bei Einführung in den Magen, ausser dem Zustande der Füllung desselben noch andere unbekannte Verhältnisse massgebend sind. Die Dauer der Elimination schwankt nach der Individualität, so dass jüngere Kaninchen anscheinend am langsamsten eliminiren, und auch bei einem und demselben Thiere zwischen 18 und 72 Std. Der letztere Zeitraum wird nach Verf. nicht überschritten, wenn man verhindert, dass die Thiere nicht bereits eliminirtes Eisencyanür mit dem Urin wieder einführen. Uebrigens setzt sich nach Czarlinski ein Theil

des Kaliumeisencyanürs in Kaliumeisencyanid um, so dass nach 48 bis 50 Std. das erstere nicht mehr nachweisbar ist, wohl aber das letztere, das übrigens häufig schon früher als das Kaliumeisencyanür im Urin erscheint. In grösseren Organen durch Verbluten getödteter Thiere konnte Czarlinski das Kaliumeisencyanür nach dem Aufhören der Ausscheidung desselben im Harn niemals constatiren.

Unterschied der Wirken von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen. Versuche von James Blake in San Francisco (Journ. of Anat. and Physiol. Nov. p. 24), welche einer Nachprüfung werth sind, zeigen grosse Differenzen zwischen der Wirkung des schwefelsauren Eisenoxyduls einerseits und derjenigen des schwefelsauren Eisenoxyds andererseits, indem von ersteren 60—70 Gran im Blute circuliren können, während von letzterem 4—5 Gran bei Injection in die Drosselader, den Tod grosser Hunde bedingen. Die Oxydulsalze vermindern die Irritabilität des Herzens, verlangsameren den Herzschlag, verringern den Blutdruck und tödten in grösseren Dosen durch Herzstillstand; die Oxydsalze wirken nicht auf das Herz schwächend und steigern den Blutdruck; der Tod erfolgt nach Blake durch die letzteren bei Einspritzung in die Jugularis, durch Stillstand des Lungenkreislaufs, bei Injection in die Arterien, durch Hirnlähmung in Folge des übermässigen Blutdrucks. Ferner gibt Blake an, dass Oxydulsalze dem Blute die Coagulationsfähigkeit rauben, Oxydsalze dagegen nicht. Sind diese Angaben richtig, so beweisen sie, dass bei Darreichung von Eisenoxydulsalzen diese im Blute nicht rasch oxydirt werden, weil sonst bei grossen Dosen sich entschieden die Wirkung der Eisenoxydsalze herausstellen müsste, während andererseits auch eine rasche Reduction von Eisenoxydsalzen nicht erfolgen kann, da sonst kleine Dosen der letzteren nicht in so eigenthümlicher Weise toxisch zu wirken vermöchten.

13. Zink.

Nach Vander Weyde wurde in Tarentum (Pensylvanien) ein Kind dadurch vergiftet, dass es einen weissen Papierkragen aufass, doch verlief die Intoxication in 40 Stunden unter angemessener Behandlung günstig. Eine chemische Untersuchung dieser Papierkragen ergab, dass als Färbematerial entweder Zinkweiss oder schwefelsaurer Baryt dient, welche beide bekanntlich giftige Eigenschaften besitzen. In der betreffenden Mittheilung wird hervorgehoben, dass in Folge des Tragens solcher Papierkragen auch Hautausschläge beobachtet sind, was nach der Ansicht des Ref. wohl nur die mit Zink gefärbten vermöge der Bildung von reizenden Zinkverbindungen mit den Säuren des Schweisses bedingen können, vorausgesetzt, dass es sich nicht um Eruptionen mechanischen Ursprungs handelt (Med. and Surgic. Repert. Jan. 4). — Eine weitere Intoxication durch Zinksalze, im Journ. de Chimie méd. Juin 280 mitgetheilt, welche sich vorzugsweise durch hefti-

ges Erbrechen characterisirte, betrifft eine Frau und mehrere Kinder, welche Wein genossen hatten, der zwei Tage in einem Zinkgefässe stehen geblieben war.

14. Baryum.

Baryta nitrica. — Diese in der Feuerwerkerei zu sog. *Grünfeuer* verwendete Substanz hat dadurch zu einer lethalen Vergiftung Veranlassung gegeben, dass in einem Englischen Droguengeschäft, das von einer Lady dirigirt wurde, ein Rest Grünfeuer, der keinen Absatz mehr finden konnte, zu den Schwefelblumen geschüttet wurde! Von diesen Schwefelblumen führte eine Unze den Tod eines an Rheuma leidenden, sonst gesunden Mannes in 6½ Stunden unter Erscheinungen von Magendarmentzündung und Convulsionen herbei. Tidy, der über den Fall (Med. Press and Circ. Nov. 25) ausführlich berichtet, fand in einem Reste der gekauften Schwefelblumen 51% Baryta nitrica neben chlorsaurem Kali und Schwefel, in den in der betr. Handlung noch vorräthigen Schwefelblumen dagegen nur 6½ % des ersteren Salzes, so dass der Kranke eben den grössten Theil des Grünfeuers erhalten zu haben scheint. Die von Tidy an Thieren mit Baryta nitrica angestellten Versuche beweisen evident, dass dasselbe analog dem Chlorbarium wirkt und zu 10 Gr. Kaninchen in weniger als 1 Stunde tödtet. Bei rasch verstorbenen Thieren vermochte Tidy das Gift stets in Leber und Urin nachzuweisen; ebenso constatirte er dasselbe in dem Magen des Vergifteten und seiner Versuchsthiere.

15. Kalium.

Wirksames Princip der Bouillon. — Ein nicht uninteressantes Factum ist durch Kemmerich in Bonn (Literaturverz. No. 37) ermittelt, nämlich, dass die *Bouillon* ihre Wirksamkeit nicht dem Kreatin, Kreatinin und ähnlichen Stoffen, sondern den darin enthaltenen Kalisalzen verdankt. Letztere wirken in grossen Dosen, wie dies früher Bernard und Grandeau nachwiesen, herzlähmend, dagegen wie der Verf. richtig gegenüber den Angaben von Guttmann hervorhebt, in kleinen Dosen erregend auf die Herzthätigkeit. Genau in derselben Weise wirkt die Bouillon, welche als Decoct von 800—1200 Gramm Fleisch unter Erscheinungen der Herzparalyse tödtet. Dampft man ein solches Quantum Bouillon ab und glüht den Rückstand, so dass alle organischen Materien zerstört werden, so hat die wässerige Lösung der Asche (vorwaltend durch phosphorsaures Kali und Chlorkalium gebildet) die nämliche Wirkung wie die verdampfte Bouillonmenge, sowohl quantitativ als qualitativ. Von sonstigen Details der Kemmerich-schen Arbeit dürfte nur hervorzuheben sein, dass darin die Möglichkeit, es könne doch Missbrauch des durch einen starken Gehalt an Kalisalzen ausgezeichneten Liebig'schen Fleischextracts bei schwachen oder jugendlichen Personen Lähmung des Herzens

herbeigeführt werden, betont wird. In 875 Grm. Fleischbrühe, die bei Kaninchen als kleinste Menge erscheint, welche den Tod herbeiführen kann, sind etwa 5—6 Grm. Kaliverbindungen vorhanden, die auch zur Tödtung eines Kaninchen hinreichen.

Salpeter. — Die von Chevallier (Journal de Chimie médicale. Févr. p. 68) berichtete Salpetervergiftung betrifft einen Mann, dem vom Arzte mündlich gegen Congestionen, Athembeschwerden und Verstopfung Bittersalz verordnet war. Statt dessen wurden irrthümlich vom Krämer 50 Gramm Salpeter gekauft, von denen der Kranke 25 Gramm, in einer Schale Wasser gelöst, trank, wonach 30 Stuhlgänge und noch am selbigen Tage der Tod erfolgte, ohne dass Magenbeschwerden oder Abweichung des Pulses an Stärke und Regelmässigkeit vorausgegangen wären.

b. Organische Gifte und Arzneimittel.

a) Künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

1. Kohlenoxyd.

H. Lelorrain gelangt in einer grösseren Arbeit über die Intoxication mit Kohlenoxydgas, aus welcher das Journ. de Chim. méd. Août. p. 383 Mittheilungen macht, zu folgenden Schlusssätzen: 1) Man ist der toxischen Wirkung des Kohlenoxyds häufiger ausgesetzt als man bisher annahm; beträchtliche Quantitäten dieses Gases liefern das Leuchtgas, eiserne Oefen und unvollständige Verbrennung der Kohlen unter verschiedenen Umständen. 2) Der in der letzten Zeit so sehr gerühmte Apparat von Ansell (elektrische Glocke, die unter dem Einflusse einer gewissen Quantität Kohlenoxyd mit Luft gemischt anschlägt) gestattet mit exquisiter Empfindlichkeit die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zu constatiren, doch kann er nicht mit derselben Leichtigkeit dazu dienen, die Anwesenheit des Kohlenoxyds zu enthüllen. 3) Das Kohlenoxyd wirkt auf die Blutkügelchen, indem es den Sauerstoff austreibt und das Blut in seinem Volumen, seiner Farbe und Dichtigkeit modificirt. 4) Die Lungenveränderungen, welche bei den durch Kohlenoxyd vergifteten Individuen constatirt werden, sind nicht durch dies Gas, sondern durch die Staubkörnchen bedingt, welche in der Atmosphäre, wo das Athmen stattfand, in Suspension gehalten werden. 5) Es gibt zwei Formen der Vergiftung durch Kohlenoxyd, nämlich eine acute und eine chronische. 6) In der acuten Vergiftung wirkt das Kohlenoxyd wie das Chloroform, indem es anfangs Anästhesie und darauf bei verlängerter Wirkung den Tod hervorbringt. 7) In der chronischen Vergiftung nimmt das Kohlenoxyd dem Blute seine belebenden Eigenschaften, es bedingt Ernährungsstörungen, welche sich über den ganzen Organismus erstrecken und Anämie, Chlorose etc. veranlassen. 8) Die anzuwendende Behandlung bei der acuten Form ist in ihren Hauptindica-

tionen dieselbe wie die bei den Asphyxien überhaupt erforderliche. 9) In der chronischen Form muss der Kranke dem Einflusse des Sauerstoffs unterworfen werden, welcher langsam das Kohlenoxyd verdrängt. 10) Um mit Gewissheit die Anwesenheit des Kohlenoxyds im Blute darzuthun, muss das Reagens von Eulenberg (Palladiumchlorür) und die Spectralanalyse übereinstimmende Resultate ergeben haben. 11) Wenn die Gegenwart des Kohlenoxyds durch die angegebenen Mittel erwiesen ist, hat man den Beweis der Intoxication durch dieses Gas. 12) Wenn die Analyse des Blutes nicht positive Resultate gibt, muss der Tod einer anderen Ursache zugeschrieben werden. 13) Man kann mit Hülfe der Spectralanalyse in dem Blute eines Thieres die Anwesenheit des Kohlenoxyds während 3–4 Tagen wiedererkennen, wenn die umgebende Temperatur kalt ist; diese Zeit verkürzt sich bei einer etwas erhöhten Temperatur der Luft. Ausgetrocknetes Blut hat, nach Verlauf dreier Monate analysirt, negative Resultate gegeben. Wurde die Asphyxie nicht durch das reine Gas, sondern durch ein Gasgemenge veranlasst, so ist der Nachweis mittelst der uns zu Gebote stehenden Prüfungsmethoden äusserst schwierig.

Th. Simon weist (Arch. f. Psychiatrie I. p. 263) unter Anführung früherer Beobachtungen von Andral und Oppolzer und einer neueren aus der Irrenstation des Hamburger allgemeinen Krankenhauses auf den eigenthümlichen Verlauf mancher Fälle von Kohlenoxydvergiftung hin, wo nach Beseitigung der ersten Erscheinungen ein freies Intervall von etwa 10 Tagen Dauer vorkommt und hierauf Symptome acuter Geistesstörung und Krämpfe auftreten, nach welchen rascher Collapsus sich entwickelt und wo dann bei der Section Erweichungsheerde im Gehirn sich finden. Aus einer Zusammenstellung des bisherigen Literatur über den Sectionsbefund in der Schädelhöhle bei Vergiftungen durch Kohlendunst erhellt, dass unter 64 Fällen 48mal Hyperämie des Gehirns (14mal als ausserordentlich stark bezeichnet) gefunden wurde, dagegen 4mal Anämie, 4mal für sich bestehender Blutaustritt in den Gehirnhäuten, einmal Apoplexie des Hirns und der Hirnhäute, 2mal Apoplexie mit Erweichungsheerden und 3mal Erweichung bei bestehender Anämie.

2. Kohlensäure.

Nicht ohne Interesse ist eine von Chevallier (Journ. de Chim. med. Janv.) berichtete Massenasphyxie durch die *Producte der Weingährung*. Hiernach stieg ein 69jähriger Winzer zur Zeit der Mostgährung in seine zur Hälfte mit Trauben gefüllte Kufe, worauf sich durch die darin angehäuften Gase sofort Asphyxie bei ihm einstellte; seine 60jährige Frau, die ihm zu Hülfe eilen wollte, wurde ebenfalls asphyktisch. Ein zur Rettung herbeigerufener 60jähriger Winzer, ein Bruder des Verunglückten, stieg in die Kufe und kam um's Leben, ehe neue Hülfe erschien. Ebenso theilten noch 2 andere Personen, die Letzteren zu retten versuch-

ten, dasselbe Schicksal. In einem andern Fall soll ein Geistlicher auch an Kohlensäure-Asphyxie zu Grunde gegangen sein.

Die in Weinkufen beobachtete Asphyxie soll nach Saintpierre (Journ. de Chimie méd. Janv. p. 41 indessen nicht immer auf der Wirkung von Kohlensäure beruhen, sondern einfach auf einer Verminderung des Sauerstoffs, was er daraus schliesst, dass in einzelnen Fällen in Weinkufen nach Beseitigung der Kohlensäure durch Kalk eine Luft zurückbleibt, in welcher ein Licht nicht brennt. Saintpierre fand ein solches Gasgemenge aus 13,04 Sauerstoff und 86,96 Stickstoff, in einem anderen Falle aus 11,85 Sauerstoff und 88,15 Stickstoff zusammengesetzt, glaubt aber nicht, dass es sich dabei um Entwicklung von Stickstoff in Folge von Pilzen handele, da dieselbe Pilzproduction, welche sich in den betreffenden Kellern findet, auch in andern mit normaler Luftbeschaffenheit vorkommt.

Dass übrigens an der Luftverderbniss in Kellern auch Pilze Schuld sein können, ohne Stickstoff zu exhaliren, ergibt sich aus einem Falle, welchen das Journ. de Chimie méd. beschreibt. Hier war beim Hineinsteigen in einen Keller mit einem Lichte, trotzdem derselbe vollständig leer war, eine Feuersbrunst entstanden, welche ihren Sitz augenscheinlich an Pilzfäden hatten, die wahrscheinlich in Folge der Exhalation eines *brennbaren Gases* Feuer gefangen hatten.

3. Alkohol.

Acute Vergiftung durch Alkohol. — Aus England wird wiederum eine verhältnissmässig grosse Zahl von tödtlichen Fällen acuter Alkoholintoxication gemeldet. In einem derartigen Falle (Lancet. Mai 9.) war Rum die Todesursache, ebenso in einem andern (Med. Times, Aug.), wo die betreffende Person von Mittag bis Abend ausser Bier 4 Mass consumirte und an Hirnhyperämie zu Grunde ging. Eine dritte Mittheilung (Medic. Times and Gaz. Oct. 17.) betrifft den Tod eines Mannes durch Portwein, der in recht grossen Mengen consumirt sein muss, da mittelst der Magenpumpe noch anderthalb Pint aus dem Magen entleert werden konnten.

An den im vorigen Jahresberichte S. 467 nach Mitscherlich mitgetheilten Todesfall durch grosse Quantitäten Alkohol, characterisirt durch Brandblasenbildung an einzelnen Körperstellen, schliesst Heinrich (Viertelj. f. ger. Med. 2. p. 359) einen analogen, wo 3 Knechte an einem Abend 4½ Quart Branntwein getrunken hatten und einer davon auf der Stelle todt blieb, während ein andrer 5 Tage besinnungslos blieb und dann verstarb. Bei diesem fanden sich an der rechten äusseren Brustwand von der Warze nach der Lendengegend sich hinziehend ein rother, fingerbreiter, einer Sugillation ähnlicher Streifen, unter dem 6″ lang und 3″ breit Zellgewebe und Mm. intercostales stark sugillirt erschienen, an der Innenseite des l. Armes eine 6″ lange und 3″

breite schnappende, durch scharf abgegrenztes Oedem gebildete Geschwulst, unter der die obern Muskelschichten etwas ödematös, die unteren von ausgetretenem Blute schwarzblau waren, eine grosse Brandblase am rechten Daumenballen mit scharlachrothem Grunde und kleinere noch gefüllte zwischen Daumen und Index, auf den Metacarpalgelenken des Index und Medius und dem Handrücken, ferner die tiefen Muskelschichten an der rechten Hüfte und an der Aussenseite des Femur von Blutaustretungen schwärzlich und im unteren Drittel des Unterschenkels ein 6″ langer, 2″ breiter rother Fleck mit Oedem, endlich Hepatisation und Splenisation der rechten Lunge. H. will diese Sugillationen u. s. w. nicht als Decubitus, sondern aus einer eigenthümlichen Veränderung des Blutes und der Capillaren, bedingt durch Aufnahme grosser Alkoholquantitäten, erklärt wissen, sich auf das Vorkommen von Anasarca und Petecchien bei chronischem Alkoholismus beziehend.

Chronische Alkoholvergiftung. — Von besonderem Interesse erscheint eine Beobachtung, welche R. Ferber (Archiv f. Heilk. S. 563) mittheilt, indem sie einen Beitrag zu den seltenen Formen des Alkoholismus chronicus liefert, die vorzugsweise die peripherischen Nerven betreffen. Ein 20 Jahre lang in Caracas angesiedelter Deutscher, der vom fünften Jahre seines Aufenthaltes an nach dortiger Sitte 3—4mal täglich ein Spitzglas voll einer Mischung von Angosturabittern, Gin oder Brandy und Sherry und Abends vor dem Schlafengehen Brandy und Wasser in oft ziemlich beträchtlichen Mengen zu consumiren pflegte, bekam nach 10jähriger Fortsetzung dieser Gewohnheit allerlei nervöse Erscheinungen, unwillkührliches Zittern, Lachen und Weinen, grosse Erregbarkeit und zeitweise Migräne; 3 Jahre später stellten sich Herzpalpitationen ein, so wie häufiges Erbrechen gleich nach der Mahlzeit, Obstipation, auch ein eigenthümlicher Hautausschlag, daneben Ausfallen der Haare und mehrerer Fingernägel. Bei der Rückkehr des betreffenden Patienten nach Hamburg war der Liqueur auf der Reise demselben ausgegangen und ebenso sein Schlummertrank; kaum hatte er jedoch den Genuss der betreffenden Alcoholica wieder begonnen, als sich Herzklopfen und heftige Schmerzen im Verlaufe der Nervi ulnares an beiden Seiten entwickelten, denen bald eine enorme Hyperästhesie der ganzen Haut nachfolgte. Livide Röthe längs des Rückens, an den Oberschenkeln und um den Hals, später an Nates, Scrotum und Oberschenkel, Fussgelenk, Ellenbogen und Hand, ging dem Auftreten eines dichtgedrängten Bläschenausschlages voran, welcher mit Abschuppung endete und heftige Schmerzen in den Armen, im Nacken und an den Füssen, sowie ein Gefühl von Taubsein in den Fingerspitzen zurückliess. Ob diese Affection, welche nach Aussage des Patienten in Caracas unter dem männlichen Geschlechte ungemein verbreitet sein soll, von besonderen Ingredienzen des sogenannten Angosturabittern abhängt, lässt sich bei dem Mangel an genauen Kenntnissen über diesen bittern Liqueur nicht entscheiden, sicher aber existiren in der Literatur eine Reihe von Fällen, die dem chronischen Alkoho-

lismus angehören und denselben Symptomencomplex von Hyperästhesie, Anästhesie und Exanthem darbieten.

4. Chloroform.

Nachweis kleiner Mengen Chloroform. — Hager (Pharmac. Centralhalle V, 33) empfiehlt zum Nachweise kleiner Mengen Chloroform in Blut, Milch, flüchtigen Oelen und andern Flüssigkeiten Destillation des Untersuchungsobjectes, das unter Umständen mit verdünntem Weingeist zu versetzen und bei Vorhandensein freier Säure zu destilliren ist, und Umsetzung des im Destillate enthaltenen Chloroforms durch Wasserstoff in statu nascendi.

Chloroformtodesfälle. — Die Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apothekervereins (No. 12.) bringt einen interessanten Fall von Chloroformvergiftung bei einem 26jährigen Manne in der Klinik des Prof. Billroth in Wien. Ersterer hatte sich mit einer Porzellanscherbe eine stark und 2 Tage lang blutende Fingerwunde zugezogen und war dadurch sehr anämisch geworden. Wegen heftiger Schmerzensäusserungen des Patienten bei Erweiterung der Wunde, um das spritzende Arterienende zu unterbinden, liess Billroth ihn vermittelst des Chloroformkorbes in sitzender Stellung etwas Chloroform inhaliren; als nach 5 Min. zitternde krampfhafte Contractionen des ganzen Körpers bei Beginn der Narkose eintraten, wurde die Inhalation ausgesetzt, dann wieder aufgenommen und kurz hernach bekam Pat. bläuliche Lippen, sein Puls wurde ungemein klein und nach kurzer Zeit gar nicht mehr fühlbar, das Athmen unregelmässig und flach. Tracheotomie und künstliche Respiration riefen zwar in den ersten 10 Min. spontane schnappende Athemzüge hervor, doch musste bald alle Hoffnung auf Wiederbelebung schwinden. Die Section ergab hochgradige Anämie des Gehirns und starke Contraction des Herzens.

Im British med. Journal (June 13. p. 589) werden 3 Todesfälle durch Chloroform erwähnt, von denen 2 kurz zuvor in London vorgekommen waren, während der dritte ebenfalls bisher nicht registrirte in Dublin beim Chloroformiren vor einer Augenoperation sich zutrug. Die beiden Londoner Todesfälle kamen ebenfalls bei Gelegenheit kleiner Operationen, der eine bei einer Zahnextraction, der andere bei einer unbedeutenden Augenoperation vor. Es ist also auch in diesen Fällen wieder eine Warnung gegeben, dass Chloroform nicht bei geringfügigen Operationen zur Anwendung komme, da die Statistik der Chloroformtodesfälle lehrt, dass gerade bei solchen die Mehrzahl der Unglücksfälle vorkommt.

Ebendaselbst (Mai 9.) findet sich ein Fall, wo einem 46jährigen Seemanne in Northern Hospital zu Liverpool in Anwesenheit dreier Aerzte Chloroform dargereicht wurde, und da weniger Chloroform als gewöhnlich angewendet war, so vermuthete man fettige Degeneration des Herzens. In der Leiche zeigten sich die Symptome der Syncope.

Zur *Behandlung der Chloroform-Asphyxie* empfehlen Onimus und Legros (Comptes rendus. LXVI No. 10. p. 503) den *constanten Strom*, gestützt auf Versuche an Hunden, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Fröschen und Tritonen, die sie bis zum Aufhören der Herzthätigkeit chloroformirten und stets zum Leben zurückzuführen vermochten, selbst wenn der Zustand von Pulslosigkeit 2 Min. angehalten hatte, sobald sie einen hinreichend starken constanten Strom (bei Meerschweinchen und Ratten von 10—12, bei Hunden bis 30 Elementen) in der Weise wirken liessen, dass der negative Pol in den Mund oder auf den blossgelegten Vagus, der positive in das Rectum applicirt wurde. Obschon Ref. die Genauigkeit dieser Versuchsresultate in keiner Weise in Zweifel zieht, so möchte er doch hervorheben, dass der Chloroformtod bei zu Tode chloroformirten Kaninchen in allen Fällen ein asphyktischer ist, in welchem auch die künstliche Respiration genügt und dass es sehr fraglich ist, ob bei dem Tode durch Syncope, wohin zweifelsohne eine grosse Anzahl von tödtlichen Chloroformvergiftungen bei Menschen gehören, der constante Strom überhaupt eine Wirkung erzielen wird.

Vergiftung durch verschlucktes Chloroform. — Zur Casuistik nennen wir Chevallier's Mittheilung über die lethale Vergiftung eines Predigers in Newdegate (Journ. de Chim. méd. Dec. p. 584) durch irrthümlich verschlucktes Chloroform.

Dr. Tefft bringt (New-Orleans Journ. of Med. April) eine Vergiftung durch Chloroform, wo ein 28jähriger gesunder, obgleich durch den Trunk sehr heruntergekommener Mann 2 Unzen unverdünntes Chloroform trank. Eine Stunde darauf fand ihn Tefft in einem Zustande von tiefem Coma, mit fixirten und glasigen Augen, einer gegen Licht unempfindlichen Pupille, mit vollem harten Pulse von 80 Schlägen und schwachem stertorösem Athem. Zwei Stunden nach der Intoxication begann der Kreislauf zu schwinden, der Pulsschlag wurde häufiger und schwächer, die Respiration stertorös, die Extremitäten kühl, die Pupille erweitert und die Haut nahm eine purpurrothe scheckige Farbe an. Einige Stunden später hörte der Radialpuls vollständig auf, der ganze Körper war mit profusem, klebrigem Schweisse bedeckt. Die Behandlung bestand in Anwendung von Sinapismen auf die Magengrube, trockner Hitze, Reibung der Extremitäten, Darreichung von Branntwein und Ammonium carbonicum per rectum; später in Einreibung der Extremitäten mit Branntwein und des Rückgrats mit Terpenthin. Das Bewusstsein und die Fähigkeit zu schlucken kehrten 8 Stunden nach der Vergiftung zurück und nach 4 weiteren Stunden zeigte sich heftiges Brennen im Magen und blutiger Durchfall, sowie Erbrechen nach Wassertrinken. Nichtsdestoweniger fand Erholung statt, was um so merkwürdiger ist, als eine Entleerung des Mageninhalts nicht vorgenommen wurde.

Chlorodyne. — Ein etwas ungewisser Fall von Vergiftung mit einem in England jetzt sehr beliebten Anodynum, dem sog. *Chlorodyne,* welches im Wesentlichen als eine starke Lösung von Mor-

phium in Chloroform, vielleicht noch mit Zusatz anderer narkotischer Mittel, wie Extr. Cannabis indicae und Blausäure (vgl. einen Aufsatz darüber von *Mc. Inall* im Amer. Journ. of Pharmacy. XL. No. 3. p. 259) darstellt, wird in der Med. Times (Febr. 15. p. 183) mitgetheilt. Ein 63jähriger, corpulenter, aber nicht eben sehr kräftiger Hagestolz nahm wegen eines Katarrhs von dem genannten, in allen Englischen Zeitungen angepriesenen Arcanum und scheint danach in einen soporösen Zustand gerathen zu sein; stertoröses Athmen und Verengung der Pupille deuteten auf Morphiumvergiftung hin. Schröpfköpfe und Senfteige fruchteten nichts; dagegen kam der Patient unmittelbar nach der *Einspritzung von 2 Gran Brechweinstein in die Armvene*, wonach er 4mal erbrach, und Begiessen mit kaltem Wasser wieder zu sich, so dass er umhergehen konnte und Menschen erkannte, aber bald hernach verfiel er in Collapsus und starb einige Stunden später. Wenn man auch, wie angegeben wird, im Magen eine Spur von Chlorodyne und nebenbei auch Opium nachgewiesen haben will, und daneben der Befund Hirn- und Lungencongestion war: so ist es doch höchst zweifelhaft, ob nicht die — da weder Magenpumpe noch innerliche Darreichung von Brechmitteln versucht wurde, entschieden ungehörige und bezüglich der angewandten Dosis geradezu gefährliche — Injection von Brechweinstein in die Venen die eigentliche Todesursache war, während vielleicht eine rationelle Behandlung das Leben hätte retten können.

5. Sonstige Anästhetica.

Neue anästhesirende Mittel sind auch in diesem Jahre verschiedene der Untersuchung unterzogen, während die im vorjährigen Berichte erwähnten (vgl. S. 476), namentlich das *Methylenbichlorid*, von den verschiedensten Seiten neu geprüft sind. Die Publicationen über das letztere lauten ziemlich günstig und insbesondre treten Holländer (Berl. kl. Wochenschr. 11. p. 125) und Junker (Med. Times and Gaz. Febr. 15. p. 171) für dasselbe in die Schranken, indem sie als Vorzug vor dem Chloroform die ohne Vorausgehen von Excitation rasch auftretende Narkose, das Fehlen von Erbrechen und das rasche Wiederzusichkommen betonen und zugleich auf die Preisermässigung hindeuten, die das Mittel, von dem die Unze anfangs 3 Thaler, jetzt 20 Sgr. in England kostete, erfahren hat. Clover (Brit. med. Journ. June 13.) weist übrigens auf Verfälschung mit Chloroform hin, die unter Umständen sogar gefährlich werden kann. Von dem um die Anästhesie so sehr verdienten B. W. Richardson werden uns ausser verschiedenen, allgemeineren Verhältnissen der betreffenden Classen gewidmeten Studien specielle über *Methylal* und *Methyläther* (Med. Times and Gaz. Jan. 18. p. 69. May 30. p. 581. June 6. p. 609) mitgetheilt. Der erstere Körper, der in seiner Constitution dem *Acetal* sich anschliesst, hat einen Siedepunkt von 42°, ein specif. Gewicht von 0,855 und eine der des Aethyläthers ganz naheste-

hende Dampfdichte; Blut wird dadurch dunkel gefärbt. Der Stoff macht zwar gute Narkose, ist aber nicht so angenehm wie Chloroform und Methylenbichlorid und verdunstet wegen der geringeren Dampfdichte zu rasch. *Methyläther*, bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol gewonnen und ein Gas von den im vorigen Jahrgange (S. 476) angegebenen Eigenschaften, benutzte Richardson in Form damit gesättigten Aethyläthers; derselbe ist vor dem Aethyläther deshalb vortheilhaft, weil er leichter vom Blute aufgenommen wird, das bei 15° C. nur 22 Volumina gewöhnlichen Aetherdampf, dagegen 36 Vol. Methylätherdampf absorbirt. In Folge davon bringt er sehr rapide Narkose, die ohne unangenehme Nebenerscheinungen verläuft, hervor und eignet sich vielleicht für Fälle von Zahnausziehen u. s. w. Der Geruch ist nicht so angenehm wie der des Chloroforms und des Methylenbichlorids.

6. Oxalsäure.

Das Jahr 1868 bringt uns wieder mehrere Fälle von Oxalsäurevergiftung mit tödtlichem Ausgange. In einem Falle von Selbstmord durch diese Substanz, wo durch 6 Drachmen der Tod in 1/2 Stunde erfolgte, und bei der Section das Blut vollständig coagulirt gefunden wurde, wies Herapath (Pharm. Journ. May. p. 543) in den Magenwandungen 2 Gran Oxalsäure nach, während in dem blutigen Mageninhalte die Säure nicht zu finden war. Ein im Journ. de Chim. méd. Juin. p. 280 mitgetheilter Fall von tödtlicher Intoxication durch *Kleesalz* betrifft ein Kind, welches das oxalsaure Kali statt Bittersalz erhalten hatte. In Paris kam ebenfalls (Journ. de Chim. méd. Juill. p. 333) ein tödtlicher Fall von Oxalsäurevergiftung in Folge eines Versehens in einem Specereiladen vor; derselbe betraf einen Erwachsenen, welcher in einigen Stunden starb, nachdem er sich selbst aus einem mit Bittersalz angeblich gefüllten Gefässe, in welchem später der Inhalt als ein Gemenge von Bittersalz und Oxalsäure erkannt wurde, ein nicht genauer angegebenes Quantum herausgenommen hatte.

Prof. Almén (Upsala Läkareförenings Förhandl. Bd. 2. H. 4. p. 265) hat neue Versuche über die Wirkungsweise der Oxalsäure angestellt, um sich von der Richtigkeit der Angaben Onsum's in Christiania (Canstatt's Jahresb. für 1863 Bd. V. S. 100), dass die Oxalsäurevergiftung auf Embolie der Lungenarterien (Pfropfbildung) durch das sich im Blute bildende Kalkoxalat beruhe, zu überzeugen. Bei einer mit oxalsaurem Ammoniak getödteten Maus fand er in verschiedenen blutigen Stellen der Lungen Fibringerinnsel, welche sehr grosse Krystalle von oxalsaurem Kalk einschlossen, bei einem mit derselben Substanz vergifteten Meerschweinchen in den Lungen zwar nur zwei solche Krystalle, dagegen eine sehr erhebliche Anzahl in den Nieren. Gegen M. Cyon (vgl. Arch. f. Anatomie u. Physiol. H. 2. p. 196), welcher Onsum's Theorie verwirft, weil bei Thierversuchen, welche mit oxalsaurem

Natron ausgeführt wurden, Thiere, denen zuvor durch Einspritzung von Chlorcalciumlösung unter die Haut das Blut reicher an Kalksalzen gemacht war, bei gleichen Dosen viel später starben als andre in gewöhnlicher Weise vergiftete, während man annehmen sollte, dass bei erhöhetem Kalkreichthum des Blutes die Bildung des Kalkoxalats rascher und in Folge davon der Tod durch Embolie der Lungenarterie ebenfalls schneller erfolgen sollte, wenn Onsum's Theorie richtig wäre, führt Almén an, dass bei dem von Cyon geübten Verfahren eine antidotische Einwirkung des mit dem Kreislaufe im ganzen Körper vertheilten Chlorcalciums schon am Orte der Application möglich sei, wodurch nur weniger Oxalsäure resorbirt wäre, und dass vielleicht durch den grossen Kalkgehalt im Blute eine raschere Fällung des Kalkoxalats stattfinde, wodurch die Bildung der oben erwähnten grossen Krystalle nicht zu Stande komme.

7. Essigsäure.

Liqueur de Villate. — Notta (Gaz. des hôpit. 63. p. 250) kritisirt die im vorigen Jahresberichte S. 477 referirten Fälle, wo der Tod in Folge von Injectionen desselben in Fistelgänge aufgetreten sein soll. Wohl nicht mit Unrecht nimmt Notta an, dass in dem Falle von Heine, ein Eindringen der Flüssigkeit in eine Vene stattgefunden haben soll, auch vermuthet er, dass statt des vorschriftsmässigen Acetum Vini albi verdünnte Essigsäure angewendet sei. Nach Notta's Experimenten bewirkt die subcutane Injection von 2 Gramm bei Kaninchen keine Störung der Gesundheit und können 50 Centigrammen ohne Schaden in die Venen grosser Kaninchen und Hunde injicirt werden. 1 Gramm bewirkt beim Hunde, in die Vene injicirt, einstündige Unruhe und tiefe Respiration; nach Injection von 6 Grammen sah Notta beim Hunde den Tod nach vorausgehender Dyspnoe, Erbrechen und Stuhlentleerung (ohne Convulsionen) in einer Viertelstunde erfolgen. Schliesslich hebt Notta hervor, dass Velpeau und Nelaton seit Jahren die Villate'sche Lösung in ihrer Praxis verwenden, ohne jemals davon schädliche Wirkung gesehen zu haben.

Chloressigsäure. — Auf die Verwendung der Chloressigsäure, und zwar eines Gemisches von *Monochloressigsäure* und *Dichloressigsäure* als Aetzmittel lenkt Urner in seiner Dissertation (Lit.-Verz. No. 60) die Aufmerksamkeit. Von den beiden genannten Chlorsubstitutionsproducten der Essigsäure wirkt die Monochloressigsäure am schwächsten, ist jedoch immer noch bedeutend stärker ätzend als der Eisessig und, wie sie schon früher von Klein in Bonn zum Aetzen von Muttermälern und Warzen in Gebrauch gezogen wurde, so hat sich auch Urner durch Zerreiben der Säure in der Hohlhand eine nach etwa einer halben Stunde durch lebhaftes Brennen sich anzeigende Entzündung der nach 6 bis 8 St. Abhebung der Epidermis folgte, zugezogen. Dichloressigsäure durchdringt schon nach $1^1/_2$—3 Min. die Oberhaut, färbt

dieselbe und macht sie abfallen. Es tritt bei ihrer Application auf die intacte Epidermis kein Schmerz hervor, wohl aber in ziemlicher Heftigkeit auf epidermisfreien Stellen. Aus den Versuchen Urner's, der die in Fabriken bereitete Mischung beider Säuren zum Aetzen bei Warzen, Hühneraugen, spitzen und breiten Condylomen und bei Lupus mit Erfolg in Anwendung zog, scheint hervorzugehen, dass die Chloressigsäure vor manchen in Gebrauch stehenden Aetzmitteln, z. B. der Salpetersäure einige Vorzüge besitzt, indem sie sich nicht so sehr in die Umgebung ausbreitet, sondern mehr gleichmässig nach der Tiefe zu ätzt, so wie, dass sie ziemlich glatte Narben hinterlässt und schon in sehr geringen Mengen kaustisch wirkt. Der dadurch bedingte Schmerz wird für geringer als selbst derjenige nach Höllenstein ausgegeben. Die physiologischen Versuche, welche Urner an Handschuhleder, gekochten Eiern und Kaninchenohren mit Chloressigsäure und Salpetersäure anstellte, können als irrelevant mit Stillschweigen übergangen werden.

8. Cyan.

Die *Wirkung des Cyangases auf den thierischen Organismus* hat W. Laskewitsch (Du Bois-Reymond's Archiv für Anatomie u. Physiol. Hft. 5. p. 649) zum Gegenstande einer Studie gemacht, in welcher er zu folgenden Schlüssen gelangt: 1) Cyan geht mit Hämoglobin keine chemische Verbindung ein, obwohl dasselbe darauf eben so verändernd wie auf andere Eiweisskörper wirkt; Eiweisslösung wird dadurch opalescirend und getrübt. 2) Die Flimmerbewegung der Epithelien wird durch schwache wässrige Cyanlösung verstärkt, durch concentrirte aufgehoben. 3) Cyangas wirkt auf das Centralnervensystem und ruft dadurch heftige tetanische Krämpfe hervor, bedingt vorübergehenden Stillstand des Herzens durch Reizung der Vagi und versetzt frisch ausgeschnittene Nerven in einen Reizungszustand. 4) Das Blut der mit Cyan vergifteten Thiere zeigt bei der Spectraluntersuchung deutlich die beiden Oxyhämoglobinstreifen.

9. Cyanverbindungen.

Zur *Casuistik der Vergiftung mit Blausäure und blausäurehaltigen Substanzen* liefert das Jahr 1868 eine Reihe von neuen Beobachtungen, unter denen die im Pharmaceut. Journ. Juli und Nov. mitgetheilten beiden Intoxicationen durch Blausäure keine besondere Bedeutung haben. Interessant durch seinen Ausgang und das Alter des Patienten ist ein dritter, von Shorts (Brit. med. Journ. August 15.) berichteter englischer Fall, indem dieser die Vergiftung eines dreijährigen Kindes mit fast einem Esslöffel voll Bittermandelöl betrifft, welche in Folge fortgesetzten Wachhaltens des Pat. und der Application von Douchen auf Kopf und Wirbelsäule zur vollkommenen Genesung führte. H. Clay Hall (Ame-

rican Journ. of Med. Jan. p. 277) theilt einen in 20 Min. tödtlich geendeten Fall von Intoxication durch 100 Tropfen verdünnte Blausäure mit, welcher durch das Fehlen der Convulsionen und durch den Umstand Interesse hat, dass man ihn leicht für eine Apoplexie hätte halten können, da Spuren des Giftes anfangs nicht nachzuweisen waren.

Aus Deutschland haben H. Siegel (Arch. für Heilkde. H. 4. p. 332) und Kreisphysikus Frank in Züllichau (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medecin. H. 1. 178) Berichte über Blausäurevergiftungen erstattet. Siegel's Fall, der Selbstmord eines Laboranten in einer Leipziger Apotheke durch eine Mischung von Cyankalium und Weinsäure, bietet als wichtigen Sectionsbefund die Anfänge fettiger Degeneration in Leberzellen und Nierenepithel neben Ekchymosen im Pericardium, auch wurden im Blute spectroscopisch die beiden Oxyhämoglobinstreifen nachgewiesen. Frank beobachtete binnen 8 Tagen zwei Selbstmorde durch Cyanverbindungen. In dem ersten Falle trat der Tod nach einer unbestimmten Quantität Cyankalium nach etwa 8 Min. unter Tetanus und stertorösem Athmen ein und noch nach 96 Studen liessen sich in der Leiche aus dem Magen, dem oberen Theile des Dünndarms, Stücken der Leber, Milz und des Gehirns 3 Gran freier Blausäure darstellen. In dem zweiten Falle war aetherisches Bittermandelöl, das zur Bereitung von Marasquino vorräthig gehalten wurde, die Ursache des in 5 Min. erfolgenden Todes, und in der Leiche constatirte man nach 36 Std. über 8 Gran freier Blausäure. In beiden Fällen Frank's wurde bei der Section der Blausäuregeruch constatirt, im ersten Falle 48 Std. nach dem Tode, in den Hirnhöhlen und in der aus der Nase strömenden Flüssigkeit, in dem zweiten Falle 24 Std. nach dem Tode bei Oeffnung aller grösseren Körperhöhlen und der Gehirnventrikel, wobei er so unerträglich mit Leichengeruch gemengt war, dass mehrere Anwesende Erbrechen, alle heftige Kopfschmerzen bekamen, die mit allgemeiner Körperschwäche verbunden waren und noch den folgenden Tag persistirten. Frank will eine in beiden Fällen beobachtete besonders auffallend pralle Auftreibung der Lunge, bei bedeutender Anfüllung derselben mit dunklem flüssigen Blute und ausserordentlicher Durchtränkung mit feinem Oedemschaum als constanten anatomischen Befund bei Blausäurevergiftung bezeichnen.

Ueber den Nachweis der Blausäure im Blut und die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure theilt L. A. Buchner einige Beobachtungen mit (N. Repert. d. Pharmac. Bd. 17, S. 534). Bei Gelegenheit der im November 18F7 von ihm ausgeführten gerichtlich-chemischen Untersuchung der Leiche der bekanntlich mit Cyankalium vergifteten Gräfin Chorinsky fiel Buchner die hell kirschrothe Farbe des bei der Section gesammelten Blutes auf. Das Blut behielt diese Farbe mehrere Tage hindurch und blieb noch längere Zeit vollkommen flüssig. Erst nach einigen Wochen zeigte sich ein Theil desselben, der lose bedeckt bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt gewe-

sen war, in eine dünne Gallerte verwandelt. Bemerkenswerth war auch die geringe Fäulnissfähigkeit dieses Blutes. Es roch noch am fünften Tage nach dem Tode wie ganz frisches Blut, und erst nach mehreren Wochen trat bei Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefässe schwacher Fäulnissgeruch ein. Auch Schimmelbildung konnte an einer anderen, der Luft ausgesetzten Portion des Blutes lange nicht wahrgenommen werden. Eine wenige Tage nach der Section vorgenommene mikroskopische Beobachtung ergab endlich, dass die meisten rothen Blutkörperchen zerstört waren.

Der chemische Nachweis der Blausäure in diesem Blute gelang noch am fünften Tage mit Leichtigkeit, indem ein Theil desselben gehörig mit Wasser verdünnt der Destillation unterworfen und das Destillat nach den bekannten Methoden geprüft wurde. Von letzteren erwies sich die auf der leichten Ueberführbarkeit der Blausäure in Rhodanammonium beruhende Liebig'sche Methode als die empfindlichste. Als das bequemste und empfindlichste Verfahren überhaupt zur Nachweisung der Blausäure im Blute wurde jedoch das von Schönbein angegebene und im letztjährigen Jahresbericht (S. 480) beschriebene erkannt. Indess steht es doch darin hinter dem Destillationsverfahren zurück, dass es sich nur auf solches Blut anwenden lässt, welches nicht durch freiwillige Zersetzung bereits dunkler geworden ist. Buchner hat im Blute aus der Leiche der Gräfin Chorinsky noch lange nachher, nachdem Wasserstoffsuperoxyd darin keine Farbenveränderung mehr bemerkte, mittelst der gewöhnlichen Methode Blausäure nachweisen können. Ja es konnten auf diesem Wege sogar Spuren des Giftes in dem fast vertrockneten Blute, welches sich aus der Mundhöhle der Leiche über den oberen Theil der Kleidung und auf den Zimmerboden ergossen hatte, deutlich aufgefunden werden.

Ausser im Mageninhalte und im Blute wurde die Blausäure bei diesem Falle auch in den Eingeweiden und namentlich in der Leber und Milz nachgewiesen.

Zur *physiologischen Wirkung der Blausäure* bringt Gaehtgens (Med. chem. Unters. H. 3. p. 125) Untersuchungen, welche zum Theil die Angaben von Preyer (vergl. den vorj. Bericht) berichtigen. Gaehtgens fand, dass während in der That das Blut von Thieren nach dem Tode eine sehr dunkele Farbe besitzt, dasselbe kurz nach der Vergiftung während des Lebens auch im rechten Herzen äusserst hellroth erscheint und spectroscopisch die Streifen des Oxyhämoglobins zeigt. Die Eigenschaft sauerstoffhaltigen Blutes, einem umgebenden sauerstoffhaltigen Medium Sauerstoff zu entziehen, geht durch Blausäurezusatz nicht verloren; mit Sauerstoff gesättigtes frisches Blut gibt unter der Einwirkung von Blausäure keinen Antheil seines Sauerstoffs an ein umgebendes Medium ab und die Entziehung des Sauerstoffs aus frischem Blute durch Sauerstoff verdrängende Mittel erscheint erschwert; auch gibt mit Blausäure versetztes Blut, mit einem von Kohlensäure freiem Medium in Contact gebracht, an letzteres keine Kohlensäure ab. Bei Versuchen an jungen Kaninchen in einem modificirten

Régnault-Reiset'schen Apparat bezüglich des Verhaltens mit Blausäure vergifteter Thiere im respiratorischen Gaswechsel, wobei zunächst die Kohlensäureausscheidung und der Sauerstoffverbrauch innerhalb eines bestimmten Zeitraums für den normalen Zustand ermittelt wurde, dann am nächstfolgenden Tage für das nämliche Thier unter gleichen Ernährungsbedingungen nach Application einer fast lethalen Blausäuredosis für die Dauer der Giftwirkung und bisweilen darüber hinaus, ergab sich, dass das vergiftete Thier in der Zeiteinheit bei Weitem weniger Kohlensäure abgibt als im normalen Zustande. Dies auf die verlangsamten und flachen Respirationen allein zu beziehen, hält Gaehtgens nicht für zulässig, weil dann die Kohlensäureprocente in der Expirationsluft erheblich gesteigert sein müssten, während in Wirklichkeit eine sehr bedeutende Abnahme derselben sich findet. Gaehtgens supponirt daher ein Darniederliegen der Oxydationsprocesse, auf welchen Zustand jedoch beim Ausgange in Genesung ein solcher folgt, wo im Gegentheil die Oxydation sehr energisch vor sich geht, woraus dann eine, die normale übersteigende Kohlensäureausscheidung von Seiten des vergifteten Thieres, und zwar auch dann, wenn keine Convulsionen eintreten, in dem Gesammtzeitraum der Beobachtung resultirt.

Lecorché und Meuriot (Arch. gén. Mai. p. 519) constatirten bei ihren Thierversuchen mit Blausäure, wobei sie sich der in Frankreich officinellen Verdünnung (10%) bedienten, das die letale Dosis durch das Alter, die Thiergattung und die Applicationsweise wesentlich beeinflusst wird, indem jüngere Thiere von 2—3 Tropfen, wodurch ältere nur krank werden, sterben, Meerschweinchen sehr empfindlich, Frösche sehr resistent gegen das Gift sind und die bei subcutaner Application tödtliche Gabe von 10 Tropfen vom Magen und Rectum aus nur toxisch wirkt. Sie unterscheiden dem Verlaufe nach 2 Formen der Blausäureintoxication; bei der einen erfolgt der Tod augenblicklich ohne erhebliche Krämpfe (leichte Drehung des Halses und opisthotonische Zurückziehung des Kopfes) und das Herz steht vor der Respiration in Diastole still, bei der Section sind Hyperämien nirgends vorhanden; bei der zweiten sind die Veränderungen der Respiration, der Circulation und der Temperatur ausgesprochen, die Convulsionen (tonische und klonische abwechselnd) deutlich und der Tod erfolgt erst nach einiger Zeit, bei der Section findet sich ausser der Ueberfüllung des Herzens mit Blut noch Hyperämie im Gehirn und in den Lungen, oft mit Ekchymosirung verbunden (vorwaltend subpleurale Ekchymosen). Lecorché und Meuriot heben bei der letzten Form noch die Abnahme der Secretionen, insbesondere des Urins und des Bronchialsecrets, sowie dae Auftreten leichter Vascularisation bei subcutaner Injection am Applicationsorte hervor. Die subpleuralen Ekchymosen sollen um so stärker auftreten, je langsamer der Tod erfolgt und sollen nicht zu Stande kommen, wenn während der Vergiftung die Vagi durchschnitten werden. Auch im Magen fanden L. und M. in einem Falle Ekchymosen,

obschon das Gift nicht innerlich beigebracht war. Bei der ersten Form der Vergiftung nehmen sie Tod durch Syncope an, die sie auf Reizung des Vagus beziehen (da die Blausäurewirkung ausser der Verlangsamung des Herzens auch in Verminderung des Blutdruckes besteht, und da bei Durchschneidung der Vagi ein plötzlicher Tod durch Blausäure und ausserdem eine Zunahme des Blutdruckes erfolgt) und zwar auf eine centrale Reizung, (da ja bei peripherischer Reizung die Durchschneidung der Vagi nicht die angegebene Folge haben kann), die bei der Plötzlickkeit des Todes eben nur als reflectorische bezeichnet werden könne, wobei sie indessen Preyer's Ansicht nicht zustimmen, dass stets die Pulmonarzweige des Vagus die Herzverlangsamung bedingen, weil in solchen blitzschnellen Todesfällen die Zeit, um zu den Pulmonarzweigen zu gelangen, nicht ausreiche. Bei der zweiten Form bezeichnen sie den Tod als asphyktisch in Folge von Reizung der Medulla oblongata. Die von Hoppe constatirte Abnahme der Temperatur haben L. und M. gleichfalls gefunden, doch bemerkt, dass diese in einigen Stunden wieder zur früheren Höhe angestiegen ist; aus ihren therapeutischen Versuchen bei Fieber wagen sie keine Schlüsse zu ziehen. Von der Belladonna als Antidot (Preyer) wollen sie nichts wissen, indem sie bei atropinisirten Thieren die Blausäurevergiftung in derselben Intensität und Rapidität auftreten sahen. Einige Milderung der Symptome wollen sie dagegen durch Aether erzielt haben.

Gegen die *durch Cyankalium bedingten Verschwärungen* an den Händen von Vergoldern u. s. w. wird im Boston Journal of Chemistry ein Liniment aus Oleum Lini und fein pulverisirtem Ferrum sulfuricum empfohlen (Americ. Journ. of Pharm. Jan. p. 82).

10. Nitroglycerin.

Panthel (Memorabil. 7. p. 158) berichtet über die zufällige Vergiftung eines Kellners durch ein halbes Glas Nitroglycerin (Sprengöl), das er als Wein austrank; der Fall, symptomatologisch durch augenblickliches Brennen im Munde, Erbrechen, Magenschmerz und 3 Tage anhaltendes lästiges Kopfweh characterisirt, beweist durch seinen günstigen Verlauf, dass die Dosis letalis des Nitroglycerins eine ziemlich hohe sein muss.

11. Carbolsäure.

Keine Substanz hat wohl in den letzten Jahren in der Therapie eine so ausgedehnte Verwendung gefunden wie die Carbolsäure, besonders seit Lister ein eigenthümliches Verfahren der Wundbehandlung, das als antiseptisches bezeichnet werden kann, in Anregung gebracht hat. Es besteht dies Verfahren im Wesentlichen darin, dass Operationswunden von der Luft durch einen Verband abgeschlossen werden, der nach Ansicht der englischen Chirurgen zur Zerstörung fäulnisserregender Vibrionen dient und im Wesent-

lichen aus einem mit Kreide und Carbolsäure gemachten Kitt gebildet wird. Daneben ist die Carbolsäure gegen Eczema universale, gegen Gonorrhoe, primäre Syphilis, Condylome, Geschwüre jeder Art von diversen englischen Schriftstellern empfohlen worden. Aus Afrika empfiehlt sie M'Coy in Sierra Leone (Med. Times, Oct. 24. p. 493) gegen Aussatz und als Präservativ gegen Mosquitostiche, aus Amerika William Kempster (Americ. Journ. of Med. Juli. p. 31) gegen Ozaena, Angina scarlatinosa, Dyspepsie, Epizoën etc.; von Australien aus preist sie John William Hood (Med. Times, Aug. 8., p. 170) als Mittel gegen Schlangenbiss an. Bei einer so ausgedehnten Anwendung der Carbolsäure kann es nicht auffallen, dass auch die toxischen Eigenschaften derselben, deren wir im vorigen Jahresberichte, p. 491, Erwähnung thaten, sich verschiedentlich geltend machten und dass wir sogar im Laufe dieses Jahres mehrere Todesfälle durch die fragliche Substanz bedingt finden. Es ist darunter ein Fall von Selbstmord, welcher von Harrison (Lanc. Jul. 25) berichtet wird und in welchem der Tod durch eine nicht genauer bekannte Menge Carbolsäure in einigen Stunden erfolgte, trotzdem im Anfange Brechmittel, Kalk und Oel in grossen Mengen gereicht wurden. Der betreffende Kranke wurde von dem Arzte in bewusstlosem Zustande und mit stertoröser Respiration gefunden, die Pupillen waren stark contrahirt, der Puls intermittirend, die Zunge weiss und wie angeätzt, der Athem roch stark nach Carbolsäure. Dieser characteristische Geruch trat auch sehr bei der Section hervor, welche einen eigenthümlichen flüssigen Zustand des Blutes, das noch nach 5 Tagen nicht coagulirt war, und verschiedene Veränderungen im Tractus constatirte, welche, im Oesophagus beginnend, sich im Magen und dem oberen Theile des Zwölffingerdarms als Verätzung mit grauer Verfärbung der Schleimhaut, im unteren Theile des Zwölffingerdarms und 2 Fuss in den Dünndarm hinein als intensive Entzündungsröthe characterisirte. Ganz abweichend hiervon ist ein im Pharmaceutischen Journ. Juli. p. 43 mitgetheilter und mit Recht als extraordinär bezeichneter Todesfall durch dasselbe Gift: ein Fabrikant, der gegen Zahnschmerz Carbolsäure in der Weise zu verwenden pflegte, dass er vermittelst eines elastischen Rohrs einen Tropfen aus einer Flasche in den hohlen Zahn leitete, wurde mit diesem Apparate am Boden liegend todt gefunden und scheint, entweder in Folge von Uebersteigen der Flüssigkeit oder durch Einathmung der Carbolsäuredämpfe seinen Tod gefunden zu haben. Lawson Tait (Med. Times und Gaz. Nov. p. 465), der im Allgemeinen sich als einen energischen Gegner des Lister'schen Verfahrens documentirt, indem er den Geruch der Carbolsäure unerträglich und deren Heileffecte als nichtig bezeichnet, will nach Application des Mittels auf eine grössere Wundfläche beträchtliches Sinken der Temperatur, Pulslosigkeit und ein solches Sinken der Kräfte plötztich eintreten gesehen haben, dass der betreffende Patient nur mit Mühe am Leben erhalten werden konnte. Am interessantesten sind die Intoxicationen, über welche E. J. Machin (Med. Times and Gazette.

March 7. p. 220) berichtet. Im Aston Union Workhouse zu Erdington wurden 3 mit Scabies behaftete Frauenzimmer, denen eine Schwefelsalbe zugedacht war, durch Versehen der Wärterin mit Carbolsäurelösung über den ganzen Körper eingerieben; sie klagten sofort über beissenden Schmerz und Kopfweh, wurden schwindelig und verfielen in einen Zustand von Bewusstlosigkeit, Kräfteverlust und krampfhafter Respiration. Zwei der Eingeriebenen starben trotz der 20 Min. nach der Inunction vorgenommenen Abwaschung des ganzen Körpers und trotz der Darreichung excitirender Medicamente, eine 60jährige Frau nach 2½ Stunden, ohne vorhergehende Krämpfe und Pupillenveränderung, ihre 23jährige epileptische Tochter nach 50 Std. Bei der Letzteren sollen sich während der Einreibung Convulsionen eingestellt haben, dann folgte ein 5 Std. anhaltender Zustand von Bewusstlosigkeit, nach allmäliger Wiederherstellung des Bewusstseins Erbrechen, jedoch nur spärlich, und bei frequent und unregelmässig bleibender Respiration, wobei die expirirte Luft deutlich nach Carbolsäure roch, Schmerz in Kopf und Schlund, hierauf ein epileptiformer Anfall, der die Application von Blutegeln an den Kopf erforderte, endlich Symptome von Lungenhyperämie und zunehmende Schwäche. Die dritte Patientin, welche nach 4 Std. wieder zum Bewusstsein kam, klagte nur über heftiges Brennen der Haut, die von trockener und runzeliger Beschaffenheit war und sich später in kleinen Fetzen abstiess, ohne dass es zur Bildung von Blasen oder Bläschen gekommen wäre, wie denn auch bei den anderen Pat. von Blasenbildung keine Rede war. In Bezug auf die Dosis muss bemerkt werden, dass für alle 3 Pat. 2 Unzen von Calvert's Carbolsäure zur Desinfection (vgl. Jahresber. f. 1867. p. 337) verbraucht war. Willis (Brit. med. Journ. March 28. p. 314) will die von Machin berichteten Fälle wohl irrig nicht als eigentliche Intoxication, sondern als in der Weise zu Stande gekommen betrachtet wissen, dass durch das Bestreichen einer grossen Körperoberfläche mit der Entzündung bewirkenden Säure die perspiratorische Hautfunction unterdrückt worden sei, so dass also die Carbolsäure ähnlich wie das Bestreichen des Körpers mit Leim oder klebenden Substanzen gewirkt habe. Es ist indessen in der Krankengeschichte Machin's ein Moment vorhanden, welches die Ansicht von Willis als illusorisch erscheinen lässt, nämlich die Genesung der dritten, ganz in gleicher Weise eingeriebenen Pat. Es erklärt sich dieselbe einfach aus dem Umstande, der in der Krankengeschichte hervorgehoben wird, dass die Einreibung am offenen Feuer vorgenommen wurde, und dass die genesende Pat. am weitesten vom Feuer entfernt stand. Es ist leicht ersichtlich, dass bei der flüchtigen Natur der Carbolsäure diese durch die strahlende Wärme in Gasform übergeführt wurde und so in grösserer toxischer Quantität die Haut der beiden Verunglückten durchdringen konnte, während die dritte verhältnissmässig weniger resorbirte. Möglich ist auch eine Aufnahme der Carbolsäure durch die Athmung der Erkrankten, doch erscheint es mit dieser Annahme unvereinbar, dass nicht die

das Einreiben besorgende und dabei doch gleichmässig den Emanationen ausgesetzte Wärterin in gleicher Weise afficirt wurde.

Sutton (Med. Times and Gazette. Apr. p. 456) theilt eine Intoxication durch Carbolsäure mit, wo ein 43jähriges Frauenzimmer anstatt einer Dosis Opium 1 Unze Carbolsäure genommen hatte. Sutton erblickte die Pat. 5 Min. nach der Vergiftung, wo er sie ohne Besinnung, mit schweissgebadetem Angesicht, zusammengezogener Pupille, schwachem, intermittirendem Pulse von hundert Schlägen, stertorösem, stark nach Carbolsäure riechendem Athem und schwacher Lividität der Lippen und Fingerspitzen antraf. Anderthalb Stunden nach der Vergiftung trat erst starke Schwellung des Körpers und darauf der Tod ein. Die Behandlung bestand in Darreichung eines Emeticums und Anwendung der Magenpumpe. Die Untersuchung post mortem zeigte einige Entfärbung und Runzelung der Mundwinkelhaut, Weisse im Innern des Mundes, Trockenheit und Einkerbung der Zunge, Trockenheit, Schrumpfung und braune Färbung der Schleimhaut des Oesophagus, Schlaffheit des Herzens und Leere der Ventrikel. Die Schleimhaut des Magens war leicht abziehbar. Auf der Oberfläche der Rugae befanden sich verschiedene eigenthümliche trockene weisse Flecke und das ganze Innere des Magens erschien schwach entzündet. Das Gehirn zeigte keine von der Vergiftung abhängige abnorme Erscheinungen. — Prof. Taylor berichtet in den Guys Hospital Reports 1866 einen Fall, wo ein 21 Monate altes Kind 2 Theelöffel voll Carbolsäure verschluckt hatte. Die anfangs hervortretende Unempfindlichkeit gegen äussere Eindrücke verlor sich bald. Die Pupille war contrahirt und gegen Licht unempfindlich, der Puls schwach und zählte 120 Schläge, der Athem nach Theer riechend, die Respiration behindert, die Hautoberfläche kalt und klebrig, das Gesicht blass und mit kaltem Schweisse bedeckt. Trotz angewendeter Tracheotomie starb das Kind nach Verlauf von 12 Std. Die Entzündung im Magen war nicht bedeutend. — Joseph G. Pinkham (Med. and Surgic. Rep. p. 489) erzählt in einer die Verhältnisse der Carbolsäure als Gift besprechenden Arbeit, dass eine 20jährige, an Ascariden leidende Dame ein Clystier von 145 Gran Carbolsäure nahm, wonach beunruhigende Symptome eintraten. Der augenblicklich erscheinende Arzt traf sie zur Erde sinkend an, worauf sich rasch Convulsionen, Delirien und endlich gänzliche Bewusstlosigkeit einstellten. Auch hier war die Oberfläche feucht und kalt, der Puls schwach und schwankend, die Pupille contrahirt und der Athem stertorös. Durch wiederholte Injectionen von Milch in das Rectum und Zerreissung des Sphincter ani fand rasche Entleerung des Mastdarms statt Die constitutionellen Symptome wurden zugleich durch Ammoniak, Kampher etc. bekämpft. Nach 15—20 Min. erschien ein copiöser Fluss von klarem, eigenthümlich, aber nicht nach Carbolsäure riechenden Urin. Nach Verlauf zweier Stunden war die Pat. vollständig bei Bewusstsein, dann folgte noch eine heftige Mastdarmentzündung.

Zur Behandlung der Carbolsäurevergiftung gibt F. Crace

Calvert (Med. Times and Gaz. Mai d. 30. p. 588) den Rath, Baumöl oder Mandelöl mit Zusatz von etwas Oleum Ricini unter gleichzeitigem Gebrauche der Magenpumpe in Anwendung zu bringen und auch in Fällen, wie der Machin'sche, sich des Oels zur Entfernung der Carbolsäure von der Haut zu bedienen.

Ueber den Nachweis der *Carbolsäure* in organischen Gemengen macht Pinkham (Philadelphia medical and surgical Reporter, Dec. 19) einige Mittheilungen, die indess wenig Neues enthalten. Er zerschneidet etwaige festere Theile in den zu untersuchenden Gemengen in kleine Stücke und behandelt dann während einiger Stunden unter häufigem Umrühren mit einer reichlichen Menge warmen destillirten Wassers. Darauf wird filtrirt und der Destillation unterworfen, wobei jedoch sorgfältig darauf zu achten ist, dass die Hitze zuletzt nicht zu hoch steigt. Der Verfasser räth daher den Gebrauch eines Wasserbades an. Zweckmässig dürfte aber wohl die Temperatur desselben, um die Operation nicht allzusehr zu verzögern, durch Zusatz von Salpeter oder Chlorcalcium etwas erhöht werden. Das Destillat wird alsdann zur Entfernung des Wassers wiederholt über Chlorcalcium rectificirt, um die Säure genügend rein zur Erkennung zu erhalten. Der Nachweis ist in der Regel schwierig und erfordert die grösste Sorgfalt. Ist das Gift vor Eintritt des Todes bereits vollständig in die Circulation übergegangen, so wird die Auffindung häufig fehlschlagen. Wir bemerken hierzu, dass der der Destillation unterworfene Auszug unter allen Umständen sauer reagiren muss und daher nöthigenfalls noch mit etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure anzusäuern ist.

12. Nitrobenzin.

Fälle von Nitrobenzinvergiftung werden bei uns immer häufiger. So beschreibt in diesem Jahre wiederum Riefkohl (D. Klin. 18. p. 169) eine absichtliche, tödlich verlaufene Selbstvergiftung mit sog. *Mirbanöl*, das ein Arbeiter in einer Norderneyer Schenkwirthschaft, wo dasselbe zur Bereitung des sog. Persico-Liqueurs diente, entwendet, nachdem er bereits einige Zeit zuvor durch Naschen dessen toxische Eigenschaften kennen gelernt hatte. Die genossene Menge wird nur oberflächlich als ein „guter Schluck" bezeichnet, die Erscheinungen, anfangs blasses verstörtes Aussehen, Unsicherheit der Bewegungen, Schmerz in der Magengegend, Angst, dann auf Trinken von Thee Erbrechen einer nach Bittermandel riechenden Flüssigkeit, endlich ein comatöser Zustand mit Cyanose und Anästhesie, mässiger Mydriasis und schwerer langsamer Respiration, ohne Krämpfe, führten in 4 Stunden trotz Aderlass und Ammoniak zum Tode. Die Section ergab Hyperämie des Gehirns und der Lungen, starke Anfüllung des Venensystems mit schmierigem dunklen Blute, geringen serösen Erguss auf der Pia und in den Hirnventrikeln, einige Ekchymosen auf der Magenschleimhaut, Bittermandelgeruch des Mageninhaltes und normale Beschaffenheit der

Leber, Nieren und der übrigen Organe. Im Ganzen ist das Krankheitsbild analog den Beobachtungen von Schenck und Müller (Jahresb. für 1866 S. 423) und von Kreuser (Jahresb. für 1867 S. 490).

13. Anilinfarben.

Ueber *giftige Wirkung von Anilinfarben, die zum Färben von Strümpfen benutzt werden*, geben englische Blätter neue Data, welche im Octoberhefte des Pharmaceutical Journal (p. 321) zusammengestellt werden, übrigens keineswegs mit einander in allen Punkten harmoniren. Als besonders gifthaltig erscheint nach Webber ein Anilinorange, welches in mehreren Fällen constitutionelle und locale Beschwerden in Folge des Tragens damit gefärbter Strümpfe hervorgerufen haben soll und von welchem constatirt wurde, dass die Arbeiter die Anfertigung nicht länger als 6 Monate aushielten Auch M'Veagh machte eine ähnliche Erfahrung über die Wirkung so gefärbter Strümpfe. Tarral erklärt das von Hofmann entdeckte *Anilinviolett* für ungiftig, dagegen das Fuchsin für toxisch und glaubt, dass die giftigen Eigenschaften des letzteren durch Tragen von Strümpfen, die damit gefärbt sind, um so leichter sich geltend machen können, weil diese Kleidungsstücke am innigsten mit der Haut in Berührung kommen und weil die sauere Beschaffenheit des Schweisses, insonderheit des Fussschweisses, die Resorption des Giftes befördert. Während Tarral behauptet, dass es sich nicht um beigemengtes Arsen handele, macht Wanklyn darauf aufmerksam, dass viele der früher in Gebrauch stehenden Magentakuchen reichlich Arsensäure beigemengt enthalten, ja dass manches schön krystallisirte Magentaroth geradezu chemischreines arsensaures Roseïn ist, wie er solches 1863 durch eine chemische Analyse nachwies. Wenn nun auch diese Art Magenta vom Markte verschwunden ist, so muss man nach Wanklyn doch befürchten, dass verschiedene Sorten Magenta und andere blaue oder violette Anilinfarben mit Arsen versetzt sind, um so mehr als diese die Eigenschaft besitzen, die Anwesenheit selbst grosser Mengen von Arsen bei dem chemischen Nachweise derselben zu maskiren. Crookes glaubt dagegen, dass nicht Beimengungen von Arsen, sondern die oben erwähnte Orangefarbe Schuld an den durch diese Strümpfe veranlassten Irritationen der Haut sei. Dass letztere nicht in allen Fällen auftreten, hat seinen Grund in dem Umstande, dass die fragliche Farbe sauere Reaction hat und sich nicht in Wasser, dagegen in Alkalien löst; bei normaler sauerer Beschaffenheit des Schweisses dürfte deshalb Hautreizung nicht resultiren, dagegen leicht in solchen Fällen, wo der Schweiss abnormer Weise eine alkalische Beschaffenheit hat.

Auch in Havre fanden nach dem Journ. de Chimie méd. Nov. p. 519 Erkrankungen durch gefärbte Socken statt, welche englischen Ursprungs waren und deren Grund mit Anilinviolett gefärbt erschien, während eingewebte Seidenstreifen von hochrother Farbe

diese Coloration einem neuen Farbstoffe, den man aus Phenylsäure darstellt und als *Corallin* bezeichnet, verdankten. Da die Hautentzündung mit Anschwellung und Schmerzhaftigkeit verbunden und von zweitägigem Unwohlsein gefolgt, sich genau den mit Corallin gefärbten Streifen anschloss, so ist dieser Farbe die giftige Wirkung zu imputiren, welche indessen nur dann erzeugt wird, wenn ein ganz intimer Contact mit der Haut, wie dieser bei Socken sich geltend macht, existirt. Inwieweit die Erkrankung einer Tänzerin des Drury Lane-Theaters durch das Tragen gefärbter Tricots, welches Webber beobachtete, auf das Corallin zurückzuführen sind, bleibt dahingestellt. Sicher aber handelt es sich in allen diesen Fällen nicht um absichtliche Vergiftungen, weder von Seiten des Fabrikanten, noch von Seiten der Ehefrauen, die sich ihre Männer vom Halse schaffen wollten, wie dies von einzelnen Journalisten vermuthet worden ist.

14. Pikrinsäure.

In Hinsicht der Verfälschung des Bieres mit Pikrinsäure geben Ferrand und Chevallier (Journ. de Chimie méd. Févr. p. 85) an, dass in Lyon das Bier durchgängig mit Pikrinsäure statt mit Hopfen bitter gemacht werde und dass in Paris der Zusatz der fraglichen Substanz zum Biere sehr gebräuchlich sei. Die Notiz von Chevallier, dass er selbst in Gemeinschaft mit Lasaigne durch den Genuss eines solchen Bieres unwohl geworden sei, scheint uns nicht ohne Interesse.

15. Petroleum.

In Wittstein's Vierteljahresschr. wird ein eigenthümlicher Fall von Immunität gegen Petroleum mitgetheilt, wonach in Süditalien ein Mann in Folge von Verwechslung zweier Mixturen 400 Grammen Petroleum sich incorporirte, ohne danach irgendwelche Vergiftungserscheinungen zu zeigen (Vierteljahresschr. für prakt. Pharmacie XVII, 458). Die Giftigkeit des in Frage stehenden Stoffes wird dagegen aufs Neue durch einen im Journ. de Chimie méd. (Dec. p. 574) mitgetheilten Fall bestätigt, wonach bei einem Betrunkenen 3/4 Lit. rectificirtes Petroleum sofort brennende Hitze im Schlunde, heftige Koliken, Brechneigung, einen Augenblick später schreckliche tetanische Anfälle und allgemeine Steifheit bedingten, wobei der Pat. brüllte und schrie. Die Anfälle erneuerten sich stets nach einer Pause von 10 Minuten, in welcher es dem Arzte möglich war, dem Kranken ein energisches Emeto-catharticum zu reichen, welches ihm durch reichliche, nach Petroleum riechende Expectorationen Erleichterung verschaffte und die Anfälle aufhob, worauf dann Emollientien und Magnesia gegeben wurden. Nach 3 Stunden zeigte sich eine kräftige Wirkung und blieb bei dem Pat. nur mässige Entzündung der Eingeweide und

des Halses, so wie eine durch die Petroleumdämpfe und Brechanstrengungen hervorgerufene intensive Ophthalmie zurück.

An die durch das sogenannte *Kerosolen* hervorgerufenen Hautausschläge, von denen Amerikanische Schriftsteller seit einigen Jahren berichten, reihen sich die von L. Dankwerth (pharmac. Centralhalle No. 14) in Russland beobachteten Hautaffectionen durch Beschäftigung mit Petroleum. In einer Petroleumraffinerie des Fürsten Galitzin, in welcher auch Rohpetroleum destillirt wurde, traten bei dem Destillateur und einigen Arbeitern haselnussgrosse, durchsichtige, juckende Beulen, vorzugsweise an den Beinen auf, welche nach einer Woche in Folge von öfterem kalten Baden verschwanden. Dankwerth bezeichnet kalte Bäder oder Dampfbäder als wirksamstes Prophylacticum und gibt an, dass auch eine allmälige Abstumpfung gegen den Petroleumdunst stattfinde. Auch in der Krimm und im Kaukasus trifft man ähnliche Hautaffectionen bei den Arbeitern an den Oelbrunnen an, und schon seit langer Zeit bedienen sich die Abchasen der von Petroleum und Petroleumdunst durchdrungenen Erde als eines Reizmittels bei rheumatischen und gichtischen Leiden.

16. Collodium.

Richardson's *Styptic Colloid* bezeichnet John Lowe nach klinischen Erfahrungen im West Norfolkkaand Lynn Hospital als ein vortreffliches Mittel zur Verhütung von Erysipelas und Pyämie, welche Affectionen in der genannten Anstalt seit der Einführung dieses Mittels als Verband nach Bestreichung der Wunde mit Jodtinctur fast verschwunden zu sein scheinen. Auffallend ist die gute Beschaffenheit des Eiters, welche sich bei dem Gebrauche des Styptic Colloid in kurzer Frist nach Operationen von Nekrosen einstellt; der üble Geruch bei profusen Eiterungen nach Verbrennungen wird schnell entfernt und rasche Granulation und Heilung herbeigeführt, wenn die Wundfläche täglich mit dem Mittel bepinselt wird, wobei nur die erste Application Schmerzen verursacht; besonders vortheilhaft ist es bei übelriechenden chronischen Geschwüren jeder Art, Carcinomen (Carcinoma penis oder mammae), wo es den Fötor beseitigt und unter Umständen sogar palliativ gegen die lancinirenden Schmerzen wirkt. Unter den von Lowe mitgetheilten Fällen, wo das Colloid Styptic sich bewährte, ist ein Fall von Amputation im Fussgelenk, wo das Mittel zum Verband verwendet wurde und sich als vorzüglich bei Eintritt theilweiser Gangrän des vorderen Lappens erwies (Med. Times. Jan. 25. p. 88).

b) Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreiches.

1. Fungi.

Almén in Upsala (Upsala Läkareförening's Förhandl. Bd. 2. H. 4. p. 274) hat aus *Boletus luridus* mittelst phosphormolybdän-

sauren Natrons ein vermuthliches Alkaloid, das aus der Lösung in Chloroform in langen feinen Nadeln krystallisirt, abgeschieden und bezeichnet zufolge seiner chemischen Untersuchungen verschiedener Pilze die Gerbsäure als das beste Antidot bei Pilzvergiftung, indem in Iufusionen von Pilzen nur durch phosphormolybdänsaures Natron und durch Gerbsäure Niederschläge, und zwar viel reichlichere durch letztere, entstehen, wodurch bei Pilzen, welche Alkaloide enthalten, diese als Tannate gefällt werden, während bei Pilzen, welche etwa Harze enthalten, diese ebenfalls in fein vertheiltem Zustande mit zu Boden gerissen werden, da der auch in Aufgüssen von ungiftigen Pilzen entstehende Gerbsäureniederschlag sich bei Intoxication mit Russula emetica und Lactariern (vgl. den vorjährigen Bericht S. 494) ebenfalls bilden würde. Neben dem Tannin empfiehlt Almén natürlich die Brechmittel, jedoch nur solche, deren emetische Eigenschaften durch die Gerbsäure nicht alterirt werden, so dass also Brechweinstein und Ipecacuanha contraindicirt erscheinen.

Heller (Wochenbl. d. Wien. ärztl. Gesellsch. No. 5. S. 37) isolirte aus mehreren *Lactariern* durch Ausziehen mit kaltem Aether aus dem im Wasserbade abgedampften Milchsafte derselben und selbst aus zerkleinerten und luftgetrockneten Schwämmen eine harzige, amorphe, sauer reagirende und auf der Zunge 12 Stunden lang heftiges Brennen verursachende Masse, die er in einem Wiener Vergiftungsfalle, wo 9 Personen nach Pilzgenuss an Schwindel, Brechreiz und Brechen erkrankten, in der Suppe und in einem Reste getrockneter Schwämme nachwies. Es ist dies eine Bestätigung der von Boudier (vgl. d. vorigen Jahresber. S. 494) angegebenen Thatsache, dass bei den Pfifferlingen das scharfe Princip überall ein emulgirtes Harz ist.

Zur *Casuistik der Pilzvergiftung* erhalten wir durch Chevallier aus Frankreich im Novemberhefte des Journal de Chimie médic. ungewöhnlich reiche Beiträge, nach politischen Journalen, so eine solche aus Pessac (Gironde), wo 2 Erwachsene genasen und 2 Kinder starben, eine andere aus Pradelles (Haute Loire), wo die Familie eines Polizeicommissärs (2 Erw., 3 Kinder) schwer erkrankten, aber genasen, einen dritten aus Herveux, wo nach einem Pilzgericht 1 Erw. und 2 Kinder starben (1 Erw. wurde gerettet; die Symptome, Koliken und Coma, begannen bei dem Erw. erst nach 24 Stunden, bei den Kindern, wo der Tod schon am Abend des 2. Tages erfolgte, früher); ferner einen solchen aus Menotey (Jura), wo 3 Kinder und 2 Frauen nach einigen Stunden heftiges Erbrechen bekamen und am 2. Tage starben; endlich einen sechsten aus Poitiers, wo bei 2 Erwachsenen und 2 Kindern einige Stunden nach der aus Pilzen bestehenden Abendmahlzeit heftige Koliken auftraten, die indessen nicht durch giftige Arten, sondern dadurch dass die Pilze sammt dem Hymenium verzehrt waren, bedingt gewesen sein sollen. Ollivier theilt ebendaselbst einen Fall aus Batna (Algier) mit, wo ein Arzt nebst Frau und Kind in Folge des Genusses von Pilzen erkrankte, die er im Hofe eines

seiner Clienten gesammelt hatte und die angeblich aus einem Mistbeet stammen sollten, von dessen Erzeugnissen die Familie des Clienten den ganzen Sommer gegessen haben wollte; O. nimmt eine Intoxication durch zersetzte Pilze an, wofür ausser dem Angeführten der Umstand, dass die Erkrankten nach der Mittagsmahlzeit ganz gesund blieben und erst einige Stunden nach dem Abendmahle, wo sie den in einem Blechtopfe aufbewahrten Rest der Pilze genossen, an Erbrechen erkrankten, sprechen würde, wenn nicht solche Intervalle bei der Vergiftung mit Amanita bulbosa häufig wären und das Krankheitsbild des schon 14 Stunden nach dem ersten Erbrechen verstorbenen Mannes (Cyanose, Tetanus kurz vor dem Tode) an diese Intoxication erinnerte. Endlich werden 3 Todesfälle aus Marquefave und 4 aus Lesparre (Gironde), letztere Kinder betreffend und durch die sog. bidaous veranlasst, gemeldet; in den erst erwähnten Intoxicationen erschienen die Symptome nach 9 resp. 18 Stunden.

Secale cornutum. — Bei dem selteneren Vorkommen der *Mutterkornvergiftung* in den letzteren Jahren ist eine Mittheilung von Flinzer in Chemnitz (Vierteljahresschr. f. gerichtl. Med. VIII. 2. S. 360) über mehrere im October 1867 in Auerbach bei Stolberg (Sachsen) vorgekommenen Fälle von Kriebelkrankheit, zum Theil mit tödtlichem Ausgange nicht ohne Interesse, zumal da mit einiger Genauigkeit das Verhältniss des Mutterkorns zum Roggen (F. erhielt in einer Probe von 400 Gran des verunreinigten Brodkorns 48 Gr. Mutterkorn, in einer anderen von 800 Gr. 76) als 1 : 10 angegeben werden kann. — Die Erkrankung betraf sämmtliche Personen, welche im Laufe von 5 Tagen 22½ Brod von dunkelvioletter Farbe und süsslichem, aber nicht schlechten Geschmacke, deren jedes durchschnittlich 6 Pfund wog, im Laufe von 5 Tagen verzehrt hatten, und einen Kettenhund, der nach ½ Brod Verlust der Fresslust, Taumeln, wankenden Gang, Zittern der Hinterbeine bekam und abmagerte. Von den Pat. erkrankte ein 16j. Bursche schon am 4. Tage nach dem Beginne des Brodgenusses an Mattigkeit, Schwindel, Appetitmangel, dann Tags darauf an Angst, Kriebeln in Händen und Füssen, heftigen tonischen Krämpfen in den Flexoren der oberen und unteren Extremitäten, profusen kalten Schweissen, Durst, Durchfällen und starb unter Fortdauer dieser Erscheinungen am folgenden Tage; am Tage, wo das Brod verzehrt war, bekam auch ein 16½j. Mädchen Mattigkeit und Schwindel, Tages darauf die nämlichen Erscheinungen wie der Bursche, auch Opisthotonos, dann Somnolenz und starb am 3. Tage der Erkrankung; die Fäulniss trat sehr rasch ein, insbesondere an der einen schon in den letzten Tagen ödematös gewordenen Extremität. Dieselben Erscheinungen, mit Singultus und leichten Delirien verbunden, aber mehrere Wochen anhaltend, so dass noch am 17. Tage etwas Kriebeln in Finger und Zehen bestand, mit Hinfälligkeit und Schwäche zeigten sich bei einem 8jährigen Knaben und einer 22jähr. Erwachsenen; mildere Symptome ohne Krämpfe bei einem 29jähr. Manne und mit leichten Krämpfen bei

dessen Ehefrau, die beide nur wenig gegessen hatten und von welchen letztere 14 Tage nach der Vergiftung um 5 Wochen zu früh niederkam. Ausser diesen und einem leichter erkrankten Erwachsenen, die demselben Hausstande angehörten, wurden auch noch ein intercurrent auf dem Hofe, wo die Vergiftung sich ereignete, arbeitender Schieferdecker ernsthaft und 3 Gesellen gelinder von der Kriebelkrankheit befallen. — Flinzer hebt hervor, dass tief violette Farbe von Brod in seiner Gegend häufig vorkomme, aber in Folge von Verunreinigung durch sog. Klaff oder Klaffer, Samen von Agrostemma Githago, wonach bisher Gesundheitsstörungen nicht beobachtet wurden.

2. Aroideae.

Arum maculatum. — Im Pharmaceutical Journal, March (Second Series, Vol. IX. No. IX. p. 443) wird erzählt, dass sich 6 Kinder durch den Genuss der Beeren von Arum maculatum, die sie für grüne Erbsen hielten, vergifteten.

3. Liliaceae.

Aloë. Nach einem besonders historisch gehaltenen Aufsatze der Med. Times (Jan. 4.) über Aloë wurde in England 1866 importirt aus:

Holland	15514	Pfund
Barbadoes	75873	„
Afrikan. Ostküste	2631	„
Brit. Ind., Bombay u. Scinde	23226	„
Brit. Besitzungen in S. Africa	791594	„
Aus anderen Gegenden . .	1669	„
im Ganzen	910507	Pfund

Es überrascht die grosse Einfuhr von Aloë capensis, 7/8 des Ganzen, da diese Sorte in Grossbritannien nicht officinell ist. Aloë barbadensis wird als halb so stark wie Aloë soccotorina bezeichnet; beide sollen übrigens ganz verschiedene Gefühle im Abdomen produciren. Die unlösliche Parthie der Aloë soll ausser indifferenten Bestandtheilen auch einen Theil veränderten und unwirksam gewordenen Bitterstoffes enthalten. Als bestes Präparat wird das Extractum Aloës empfohlen, die Darreichung der Aloë in fester Form ist stets der flüssigen vorzuziehen. Zusätze von Alkali zu Präparaten sind Unsinn, da das wirksame Princip vollständig in Wasser sich löst. Die Wirkung wird als keine directe bezeichnet, indem ein Klystier aus reiner Aloë keine Reizung bedingt, ebenso wenig wie die Application auf Wunden. Als genügende Dosis bei Obstipation wird 1/2 bis 1 Gr. des wässrigen Extracts gegeben; dieses kann selbst Kindern verabreicht werden, und zwar, wenn die Verabreichung von Pillen nicht möglich ist, mit Pulv. rad. oder Extr. Liquiritiae, in einen Bissen Butter eingehüllt. Squire (ibid. Jan. 18.) hält ebenfalls die Darreichung des wässrigen Extractes in fester Form für die beste, da es in

Pillen bei ihm zu 2—3 Gr. dieselbe Wirkung hat, wie etwa 7—8 Gr. desselben in der sog. Compound decoction of Aloës.

4. Melanthaceae.

Veratrum viride. — Cauvet (Rec. de mém. de méd. milit. May 10.) glaubt pharmacognostische Unterscheidungsmerkmale zwischen Rhizoma Veratri viridis und V. albi aufgefunden zu haben und gibt als solche an, dass das Gewebe des Wurzelstocks von V. viride im Allgemeinen compacter und weisser sei, auch weniger Gefässbündel, namentlich im Rindentheile, zeige als V. album, dass die Fasern der ersten dünner sind und im Innern unvollständige transversale Scheidewände habe, dass die Farbe der Wurzeln bei V. viride hell gelbgrün oder strohgelb, die bei V. album schwarz, braun oder braungelb sei, erstere eine Dicke von 2—3 Mm., letztere eine solche von 3—5 Mm. besitzen, dass ihre Rinde bei V. viride aus einem lockeren Aussengewebe mit lineären Lücken und einem weissen dichten, in der Regel leicht vom Holzkörper trennbaren Innentheile besteht, während die Rinde von V. album compact, grauweiss und vom Holzkörper schwierig zu trennen ist, dass die Zellen der Kernscheide bei V. viride dünnere Wandungen haben, dass die Holzfasern der Wurzel von V. viride nicht wie bei V. album durch eine dünne und transparente Zone von Intercellularsubstanz deutlich geschieden, ihre Wandungen nicht so verdickt und ihre Höhlung relativ gross (gegen die sehr kleine spaltenartige Höhlung bei V. a.) sind und die Wandungen weder regelmässig rund noch polyëdrisch erscheinen.

Oulmont studirte an Thieren die Wirkung einer Tinctur von Veratrum viride (1:10), wovon 12 Tropfen bei Fröschen, 20 Tropfen bei Kaninchen und 100 Tropfen bei Hunden bei subcutaner Injection als stark giftig erschienen, indem sie rasch Nausea, Erbrechen von mehreren Stunden Dauer und Diarrhoe, Unregelmässigkeit der Respiration, Sinken des Pulses um 20—60 Schläge, Abnahme der Temperatur in weniger ausgesprochenem Masse hervorriefen, aber niemals Muskelcontracturen und Tetanus bedingten. Eine in gleichen Verhältnissen aus Veratrum album bereitete Tinctur rief die nämlichen Erscheinungen hervor, aber nach der Hälfte der angegebenen Dosis, und während nach der Tinctur von Veratrum viride der dadurch bewirkte Collapsus 24 Stunden anhalten kann, ohne dass der Tod erfolgt, tritt dieser nach der Tinctur aus Veratrum album nicht selten nach 1—3 Stunden ein; auch ist bei letzterer die Wirkung auf den Darmkanal entschiedener ausgesprochen, das Erbrechen heftiger und die Entzündung post mortem deutlicher. Bei Versuchen mit Veratrin will Oulmont die Wirkung auf das Herz, sowie auf Respiration und Temperatur weit weniger ausgeprägt gefunden haben, während er constant Muskelstarre und tetanusähnliche Convulsionen dadurch eintreten sah, woraus er den Schluss zieht, dass das Veratrin nicht das wirksame Princip von Veratrum viride sei. Diese letztere Annahme be-

gründet er noch dadurch, dass er nach 80 Tropfen einer Lösung eines von Flückiger in Bern bereiteten, vollständig von dem Veratrin befreiten Harzes bei subcutaner Injection die nämlichen Symptome wie die nach Tinctura Veratri viridis beobachteten auftreten sah. Wenn nun auch nach den in deutschen Kliniken bei Fieberkranken erhaltenen Resultaten es zweifelsohne feststeht, dass auch das reine Veratrin eine entschiedene antifebrile Wirkung besitzt, so liegt doch die Vermuthung nahe, dass neben demselben noch eine andere wirksame Substanz in beiden Veratrumarten (vom Yervin abgesehen) vorhanden sei, um so mehr als Linon, welcher in seiner Dissertation (Litverz. No. 62) über Versuche mit Veratrumpräparaten berichtet, welche Prof. Hirtz in Strassburg an Kranken anstellte, ebenfalls sich davon überzeugte, dass das von Veratrin befreite Harz wirksam ist, jedoch fünfmal schwächer als ein Extractum alcoholico-resinosum von Veratrum viride. Die therapeutischen Versuche, welche Oulmont mit Veratrum viride anstellte und in der Sitzung der Pariser Academie vom 10. Nov. vortrug (mitgetheilt im neuen Repertorium f. Pharmac. XVIII, 1. p. 50) sind für den Pharmaceuten ohne Bedeutung.

Eine *Vergiftung durch gepulverte weisse Nieswurz*, die in einer zu grossen Dosis gegen leichtes Unwohlsein genommen wurde und wo der Tod in wenigen Stunden erfolgte, wird im Pharmac. Journal Febr. 397 ohne nähere Details mitgetheilt.

Ueber die *Auffindung des Veratrins* in den festen Organen, den Säften und Secreten des Thierkörpers sind von P. G. A. Masing (Lit. Verz. No. 63) im Anschluss an seine Versuche mit dem Strychnin beachtenswerthe Untersuchungen ausgeführt worden. Zur Isolirung des Veratrins empfiehlt sich das Dragendorff'sche Verfahren des Ausschüttelns mit Benzin. Da indess, wie Dragendorff beobachtete, dieses Alkaloid auch aus saurer Lösung in kleiner Menge von Benzin aufgenommen wird, dagegen nicht von Petroleumäther, so benutzt man zur Entfärbung der sauren Lösung zweckmässig die letztgenannte Flüssigkeit und lässt erst nach dem Uebersättigen mit Ammoniak die Behandlung mit Benzin eintreten.

Zur Erkennung des Veratrins wurde die Trapp'sche Salzsäurereaction (prächtig rothe Färbung bei 1—2 Minuten währendem Kochen mit rauchender Salzsäure) in allen Fällen bedeutend sicherer gefunden als die Schwefelsäurereaction, wo es sich um die Prüfung von aus thierischen Organen abgeschiedenen, also stets etwas verunreinigten Veratrin handelt. Für reines Veratrin ist sonst die Empfindlichkeit der Salzsäurereaction etwa derjenigen der Schwefelsäurereaction gleich. Beide gestatteten noch die deutliche Erkennung von 0,00017 Grm. des Alkaloids; bei 0,000085 Grm. waren die Färbungen schwach, und die Anwendung von nur 0,000017 Grm. blieben sie bei beiden Reagentien ganz aus.

Masing hat dann ferner versucht, auf die grosse Haltbarkeit und Intensität der rothen Färbung, welche die gekochte salzsaure Lösung des Veratrins zeigt, eine colorimetrische Bestimmungsme-

thode dieses Alkaloids zu gründen, die für den Gerichtschemiker nicht ohne Interesse ist. Er ermittelte die Wassermengen, welche erforderlich sind, um die durch gewisse Mengen Veratrins beim Kochen mit Salzsäure erzeugten rothen Färbungen durch Verdünnung zum Verschwinden zu bringen, und stellt auf Grund seiner Versuche darüber folgende Tabelle auf:

0,00136	Grm.	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 1125 Cub. Cent. Wasser
0,00119	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 845 Cub. Cent. Wasser
1,00102	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 845 Cub. Cent. Wasser
0,00085	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 715 Cub. Cent. Wasser
0,00051	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 500 Cub. Cent. Wasser
0,00034	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 380 Cub. Cent. Wasser
0,00017	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 280 Cub. Cent. Wasser
0,000085	„	Veratrin verbrauchten zur vollst. Entfärbung 15 Cc.
0,000017	„	Veratrin bewirkten so schwache Färbung, dass das Verschwinden derselben nicht mehr bestimmt werden konnte.

Endlich wurden sämmtliche bekannteren Alkaloide noch der Prüfung mittelst des Trapp'schen Reagens unterzogen, um zu ermitteln, ob das eine oder andere zur Verwechslung mit Veratrin Veranlassung geben könne. Es ergab sich, dass 5 Alkaloide allerdings ein ähnliches Verhalten gegen kochende Salzsäure zeigen. Es färbt sich nämlich *Thebain* mit conc. Salzsäure braunroth, löst sich dann während des Kochens mit dunkelorangegelber Farbe, worauf die Lösung bald heller und endlich farblos wird. *Sanguinarin* löst sich in der Säure schon in der Kälte mit fast blutrother Farbe; beim Kochen wird die Lösung dunkler. *Solanin* wird kalt farblos gelöst; die Lösung wird aber bald gelblich roth und beim Kochen blass rosa. *Coniin* löst sich kalt mit brauner Farbe. *Physostigmin* endlich erzeugt eine rothe Lösung, die sich beim Kochen trübt. Man erkennt hieraus, dass trotz der bestehenden Aehnlichkeit doch auch wesentliche Unterschiede in dem Gesammtverhalten vorhanden sind.

Für die eigentliche Untersuchung wurden als Versuchsthiere Katzen benutzt. Zwei Katzen wurde das Gift durch den Mund beigebracht, und zwar 0,06 resp. 0,05 Grm. Die erste bekam nach 1 Stunde und 44 Minuten starkes Erbrechen, die andere erst nach längerer Zeit, worauf sich beide erholten. Im Erbrochenen, das den grössten Theil des Veratrins enthielt, war natürlich der Nachweis leicht. Bei dem von der ersten Katze während des Versuchs gelassenen Harn konnte mittelst Schwefelsäure keine characteristische Reaction erzielt werden, wohl aber mittelst Salzsäure.

Nach der colorimetrischen Bestimmung waren zwischen 0,000085 und 0,000017 Grm. des Giftes vorhanden. Der Harn der zweiten Katze gab die Salzsäurereaction sehr deutlich; colorimetrisch bestimmt waren 0,00102 Grm. Veratrin vorhanden. — Zwei anderen Katzen wurde, um das Erbrechen zu verhindern, das Gift durch die geöffnete Speiseröhre beigebracht und diese darauf unterbunden. Die eine erhielt 0,05 Grm. und starb nach 1 Stunde und 40 Minuten, die andere ging an 0,065 Grm. in 3 Stunden zu Grunde. Bei der ersten waren im Magen noch bedeutende Mengen von Veratrin vorhanden; der obere Dünndarm enthielt etwa 0,00034 Grm., der untere nichts; in der Leber mit der Gallenblase und in den Nieren mit der Harnblase wurde kein Veratrin gefunden; dagegen gab das Herz mit den Lungen eine deutliche Reaction, die auf etwa 0,00017 Grm. des Giftes schliessen liess. Bei der zweiten Katze wurden 75 Grm. Blut, die nach dem Tode aus den geöffneten Jugulares erhalten wurden, ferner die Leber und der 1/4 Stunde nach Einführung des Giftes gelassene Harn untersucht. In letzterem so wenig, als in der Leber konnten Spuren des Veratrins entdeckt werden; das Blut dagegen lieferte eine deutliche, etwa 0,00068 Grm. des Giftes entsprechende Salzsäurereaction.

Masing zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass, da bei Veratrinvergiftungen der Mageninhalt in Folge starken Erbrechens sehr arm an dem Gift sein kann, die gerichtlich-chemische Untersuchung ganz besonderen Werth auf das Herz und die Lungen, und in zweiter Linie auf Blut und Harn zu legen hat, dass sie dagegen die Leber und den unteren Theil des Dünndarms unberücksichtigt lassen kann.

5. Aristolochieae.

Einer Mittheilung im Journ. de Chim. méd. Mars. p. 153 zu Folge soll das in den Blüthen einer Aristolochia angesammelte Wasser bei einer Frau, welche einige Tropfen in's Auge bekam, heftige Augenentzündung mit bedeutender Anschwellung der Lider hervorgerufen haben.

6. Coniferae.

Oleum Pini aethereum. — Die Arbeit von Ray über die aus den verschiedenen Theilen diverser Species der Gattung Pinus durch Destillation gewonnenen, meist als *Oleum templinum*, besser als *Oleum Pini aethereum* bezeichneten Oele ist in pharmakognostischer Beziehung bereits in dem früheren Theile dieses Berichtes gewürdigt worden. Sie enthält Versuche an Thieren und an Menschen, die mit zwei Arten von Krummholzöl (Oleum Pini pumilionis aethereum, nämlich dem ungarischen Oleum templinum und dem Reichenhaller ätherischen Latschenöl, und mit dem Schweizer Tannenzapfenöl (Oleum Pini pectinatae) angestellt wur-

den. Dieselben beweisen, dass die genannten, dem Terpenthinöl isomeren Oele, dem letzteren in physiologischer, therapeutischer und toxischer Wirkung durchaus nicht nachstehen, wie denn auch die vom Terpenthinöl afficirten Systeme durch die Olea Pini aetherea in analoger Weise getroffen werden. Bei Menschen zeigte sich der bekannte Veilchengeruch im Urin constant. Von grösserem Interesse ist es, dass Ray bei den Versuchsthieren, welche mehrere Male Oleum templinum erhalten hatten, fettige Degeneration der Leberzellen, der Herzmuskulatur und des Nierenepithels fand und dass nach der Application von grösseren Quantitäten einmal im Herzblute, ein anderes Mal beim Durchschneiden der Lunge mit blossem Auge wahrnehmbare Oeltröpfchen vorkamen. In therapeutischer Beziehung glaubt Ray, dass die betreffenden Oele und insbesondere das Schweizer Tannenzapfenöl sich als Surrogat des Terpenthinöls eignen würde, da es demselben an Wirksamkeit nicht nachsteht, dagegen angenehmer riecht und dem Kranken weniger Widerwillen erregt, wenn es innerlich genommen oder inhalirt wird. Auch äusserlich ist es anstatt des Terpenthinöls wohl zu gebrauchen, sowohl als hautröthendes Mittel als bei Application auf torpide Geschwüre und Rhagaden, in welchen Fällen es besonders wirksam gefunden wurde.

7. Laurineae.

Camphor. — Im Journ. de Chim. méd. Janv. p. 123 ist, wohl nach Englischen Quellen, ein Fall von absichtlicher den Tod herbeiführender Camphorvergiftung mitgetheilt. Neben dem Bette des Verstorbenen fand sich eine grosse Menge Campher und Belladonna, und Crace Calvert constatirte bei der Autopsie noch eine Dosis Campher im Magen, welche den Tod erklären konnte.

8. Urticeae.

Antiaris toxicaria. — Ueber den Milchsaft von Antiaris toxicaria liegen einige neuere Untersuchungen von J. E. de Vrij und E. Ludwig (Ztschr. d. allg. Oesterr. Apothekervereins No. 5. 1868. p. 92) vor. Der aus der Provinz Banjuwanjie im südöstlichen Theile Java's stammende Milchsaft ist weiss mit einem Stich in's Gelbliche, sein spec. Gew. = 1,06; er hinterlässt beim Abdampfen zur Trockne 37.9% eines dunklen Harzes. Die Verarbeitung des eingedampften Saftes geschah durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Steinöl (vom Siedepunkte 50—60° C.) und Alkohol, wobei in diesen Flüssigkeiten etwa 47% (z. Th. Eiweisskörper, wahrscheinlich Pflanzencaseïn, ungelöst blieben. Das Extract mit Steinöl enthält: ein krystallisirtes und ein amorphes Harz, einen kautschukartigen Körper, Fett (Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure enthaltend). Der alkoholische Extract enthält: Antiarin, eine organische Säure und einen zuckerartigen Körper. Das Antiarin ist ein Glycosid, welches sich beim Kochen mit verdünnter

Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in ein gelbes Harz und Zucker verwandelt. Die Zusammensetzung im Mittel von 5 Analysen in Procenten ist C=61.2; H=8,1; O=30,7%.

Das krystallisirte Antiarharz wird in federartig verzweigten seidenglänzenden Krystallen aus seinen Lösungen erhalten und unterscheidet sich sowohl in seinen chemischen als physikalischen Eigenschaften von dem durch Mulder als Antiarharz beschriebenen Körper. Die Zusammensetzung im Mittel von 3 Analysen in Procenten beträgt C=83.9, H=11,9, O=4,2.

8. Euphorbiaceae.

Jatropha Curcas. — Th. Husemann (N. Jahrb. f. Pharmac. XXX. p. 129) macht Mittheilungen über die Wirkung der Samen von Jatropha Curcas und des fetten Oeles derselben, welches theils durch Auspressen derselben, theils durch Extraction mit Aether dargestellt war. Zwischen brasilianischen und afrikanischen Samen fand sich ein Unterschied in der Wirkung nicht, da beide zu 2—3 Stück Purgiren ohne unangenehme Nebenwirkung hervorriefen, welcher Effect nicht, wie früher vielfach behauptet wurde, dem Embryo allein zukommt und von dem Oele zu 10—15 Tropfen in der nämlichen Weise zu Stande gebracht wird. Durch diese Dosenverhältnisse und durch den Umstand, dass das Oel eine irritirende Wirkung auf die Haut in keiner Weise äussert, unterscheidet sich das Oleum Curcadis wesentlich vom Crotonöl und möchte sich ersteres daher sowohl zur Darstellung von Collodium elasticum als zu Haarölen eignen, wenn letztere durch zuvorige Färbung mit Alkanna als solche kenntlich gemacht werden, um etwaige Intoxicationen zu verhüten. Da auch die Samenschalen eben so wenig wie eine daraus dargestellte alkoholische Tinctur beim Kauen oder bei Application auf die Haut Irritationsphänomene bedingen, so liegt die Annahme nahe, dass Intoxicationen mit Curcassamen, resp. Oleum Curcadis im Allgemeinen nicht zu den gefährlichen gehören werden. Durch Hinweis auf die bisher in dieser Weise gemachten Beobachtungen zeigt Th. Husemann, dass die Intoxicationen mit Curcassamen sogar rascher und günstiger verlaufen als solche durch Semina Ricini, was sich auch bei dem im Laufe des Jahres 1868 vorgekommenen Vergiftungsfalle mit Curcassamen (Pharmaceut. Journ. Jul. p. 43) bestätigt, wo 4 Kinder in Liverpool mehrere auf einen Kehrichthaufen gefundene Samen verzehrt hatten, ohne dass danach mehr als eintägiges Kranksein resultirte.

Auch die sehr ähnlichen, aber kleineren Samen von *Jatropha glauca*, *J. hastata*, *J. pauciflora* und *J. gossypifolia* verschiedener in Westindien wachsender Species der Gattung Jatropha scheinen Irritationsphänomene auf der Haut nicht hervorzubringen.

Vergiftung durch Crotonöl. — J. L. Bunting berichtet im Bost. med. and surg. Journ. June 11. einen Fall von Vergiftung durch Crotonöl, wo eine Frau nach der Geburt gemüthskrank ge-

worden war und in einem Anfalle von Trübsinn nahezu 1 Unze Crotonöl trank, wovon sie sogleich ihrer Familie Mittheilung machte. Nach $1/2$ Stunde fand sie Bunting mit glänzenden Augen, kalter, klebriger Haut, schwachem Pulse von 108 Schlägen, einem brennenden Gefühle im Munde und Schlunde. Nach Darreichung von Senf mit warmem Wasser und Kitzeln des Zäpfchens mit einer Feder erfolgte Erbrechen. Auf der vollständig klaren erbrochenen Masse konnte man das Oel deutlich auf der Oberfläche wahrnehmen. Bunting tauchte mit dem Finger hinein und schmeckte es, worauf er häufig und stark purgiren musste. In den folgenden 30 Stunden hatte die Pat. ungefähr 30 Stuhlgänge. Es wurde Milch, Stärke, alle 2 Stunden ein Theelöffel voll reines Glycerin und zur Beruhigung des Nervensystems Bromkalium gereicht. Die Genesung erfolgte rasch.

9. Scrophularineae.

Physiologische Wirkung der verschiedenen Sorten von Digitalin und verschiedener Digitalisextracte von Schroff (Wochenschr. d. Wien. Aerzte No. 20 u. 22). — Versuche, welche z. Th. von 2 Schülern Schroff's (Krueg und Fossek) an sich selbst, z. Th. von Schroff an Fröschen und Kaninchen gemacht wurden, ergaben, dass das durch Auflösen in Chloroform gereinigte sogenannte Digitalin von Nativelle 60mal so stark wie Folia Digitalis wirkt, während Digitalin von Merk nur 24mal stärker erscheint. Auch scheint aus den Versuchen bei Thieren eine qualitative Differenz der Action beider Digitalinsorten hervorzugehen, indem das Nativelle'sche Digitalin stets klonische und tonische Reflexkrämpfe von grosser Heftigkeit bedingte, während Merk'sches Digitalin Lähmungserscheinungen und nur schwache Zuckungen hervorrief. Ein Decigr. Merk'sches Digitalin tödtete bei subcutaner Application in $2^1/_2$ Stunden, dieselbe Gabe französisches Digitalin in 20 Minuten. Ausser diesen beiden Digitalinsorten prüfte Schroff auch ein Grandval'sches Digitalisextract (vgl. über diese Art der Extracte in dem Berichte für Pharmacie über den Artikel Extracta vacuo parata), welches sich 4mal stärker als die Blätter auswies. Bei Schroff's obengenannten Schülern bewirkten 5 Cgr. nach 7—11 Stunden ein Fallen des Pulses um 20 Schläge, 2 Dcgr. das Nämliche in 6—7 Stunden neben Kopfschmerz und Ohrensausen, 5 Cgr. Grandval'sches Extract bedingten genau denselben Effect wie 2 Dcgr. Pulver, während 5 Mgr. Digitalin von Merck stärker als ein Dcgr. Pulver und ein Cgr. des ersteren stärker als 2 Dcgr. Digitalispulver wirkten und sogar von dem französischen Digitalin 5 Mgr. ausreichten, um ein noch stärkeres Herabgehen des Pulses und ein tieferes Ergriffensein des Gesammtorganismus hervorzubringen, als dies durch ein Cgr. Merck'sches Digitalin geschieht. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass das Merck'sche Digitalin demjenigen von Homolle und Quévenne entspricht.

Resorption des Digitalin von der äusseren Haut. — Eine von Browne (Med. Times. Jan. 25. p. 85) neu eingeführte Anwendungsweise der Fingerhutblätter und der Tinctura Digitalis, über welche auch das Septemberheft des Journ. de Chimie méd. berichtet, scheint für die Resorption des Digitalins von der äusseren Haut aus zu sprechen. Browne applicirt bei Suppressio urinae Kataplasmen von Fingerhutblättern in warmem Wasser erweicht, oder von Leinsamenmehl mit Zusatz von Digitalistinctur und sah danach rasch Diurese selbst in solchen Fällen eintreten, wo vorher vermittelst des Katheters nur wenige Tropfen entleert werden konnten, ja es trat sogar als evidentes Zeichen der Digitalinwirkung ein erhebliches Sinken der Pulsfrequenz ein.

10. Solaneae.

Zur *Casuistik der Vergiftung mit mydriatisch wirkenden Solaneen* nennen wir eine von Höring in Heilbronn beobachtete Intoxication eines 3½jährigen Knäbchens mit *Atropin*, dadurch bedingt, dass ein Collyrium von 1 Gr. Atropin und 3 Drachmen Wasser über die Hälfte ausgetrunken wurde, und geheilt durch subcutane Injection von ⅛ Gr. Morphium, wonach die Beschleunigung des Pulses und der Respiration in ½ Stunde nachliess und schon nach ¾ Stunden Rückkehr der Besinnung eintrat (Württb. Corresp. Bl. 28. p. 232); eine Vergiftung durch *Tollkirschen* bei 4 Kindern in Locle, wovon 1 starb (Journ. de Chim. méd. Nov. p. 531); eine Vergiftung durch *Bilsenkrautwurzel*, mehr komischer Art, indem sie einen Geizhals betraf, der von fremden Ländereien sich Bilsenwurzeln anstatt Rüben aneignete und danach Lachkrämpfe und Neigung zum Tanzen bekam, das seiner Umgebung zur Erheiterung diente (ibid. Juill. p. 324); ferner eine solche durch *Stechapfelblätter*, die zu Weidam in Belgien statt Nussblätterthee an 3 Kinder verabreicht wurden und den Tod von 2 herbeiführten (ibid. Juill. p. 326) und endlich eine höchst merkwürdige Intoxication, welche in den Berichten des St. Georges Hospital (III. p. 160) von Paget Blake mitgetheilt wird, durch *Stechapfeltinctur*, von welcher ein Asthmatiker zur Beseitigung eines drohenden Anfalles 1½ Drachmen nahm und danach zunächst einen Anfall von furibunden Delirien, in dem er die in seinem Zimmer befindlichen Gegenstände theils umwühlte, theils zertrümmerte, bekam, dann aber nach einigen Stunden in vollständigen Collapsus und complete Bewusstlosigkeit verfiel. Eigenthümlich ist in dem letzterwähnten Falle, dass die Pupille nicht erweitert, sondern verengt, und fast gar nicht sichtbar war und dass noch mehrere Tage lang anfangs Unvermögen zu sprechen, später eine eigenthümliche Aphasie, so dass der alte Herr alle Dinge bei dem verkehrten Namen nannte, anhielt.

Atropin. — Ueber die Wirkung dieses Alkaloids hat Meuriot (Lit. Verz. No. 43) unter Prof. Sée interessante und ausgedehnte Versuche unternommen, die nicht detaillirt mitgetheilt wer-

den können, weshalb wir uns mit der Aufführung der Resultate begnügen:

1) Das Atropin ist das wirksame Princip der Belladonna und fasst alle die Eigenschaften dieser Solanee in sich. 2) Seine Wirkungen sind ihrer Intensität nach bei den verschiedenen Thierspecies verschieden, die Grasfresser sind wenig empfindlich gegen die Wirkung des Atropins, die Fleischfresser mehr, für die Menschen ist es ein besonders heftiges Gift, aber kein Thier ist dagegen refractär. 3) Seine Wirkuugen variiren je nach den angewendeten Dosen; so beschleunigen kleine Dosen Atropin den Herzschlag und vermehren den Blutdruck; toxische Dosen schwächen den letzteren und verlangsamen den ersteren. 4) Die Belladonna ist nach der Classification von Prof. Sée ein Venenum vasculo-cardiacum, ihre Wirkung localisirt sich besonders auf die Gefässe und die Innervation des Herzens. 5) Die verschiedenen durch das Atropin hervorgebrachten Phänomene hängen meistens von dieser primären und speciellen Wirkung ab, theils sind sie der Elimination des Giftes zukommende Wirkungen. 6) Das Atropin wirkt auf das Herz vermittelst der pneumogastrischen Nerven, deren peripherische Endigungen es lähmt. Es vermehrt constant die Frequenz der Herzschläge. 7) In keinen Dosen vermehrt es den Tonus der Gefässmuskeln, bei toxischen Dosen verringert und zerstört es denselben, daher die Anwendung der Belladonna in der Epilepsie, deren Anfälle von denStörungen der Circulation im Gehirn herzurühren scheinen. 8) Die Variationen des arteriellen Drucks sind dem Zustandekommen von Excitation oder Paralyse der Muskelhaut der Gefässe untergeordnet. 9) Das Atropin beschleunigt in kleinen Dosen die Respiration, toxische Dosen verlangsamen sie. Die Beschleunigung der respiratorischen Bewegungen liegt an einer Reizung des respiratorischen Centrums, die consecutive Verlangsamung an einer Lähmung der Endigungen der Nervi vagi, daher seine Anwendung in der Behandlung des Asthma's. 10) Das Atropin vermehrt in therapeutischen Gaben die excitomotorischen Functionen eher als dass es sie verringert, in toxischen Dosen vergrössert es die Reflexbewegung bis zur Entstehung von Convulsionen. 11) Das Gift wird durch die Nieren, durch alle Schleimhäute und bisweilen bei Menschen durch die Haut eliminirt. Seine Elimination ist immer rasch, so ist auch seine Wirkung von kurzer Dauer. 12) Die Effecte, welche der Elimination des Atropin zukommen, sind zahlreich, dahin gehören: Röthung der Schleimhäute und der Haut, häufiger Drang zum Uriniren, Koliken, Stuhlgang, Blasen- und Mastdarmkrampf, profuse Schweisse, Diarrhoe etc. 13) Die Röthe und Trockenheit der Schleimhäute erklären die Aphonie, Dysphagie, Dysurie etc. 14) Nicht allein alle Secretionen der Schleimhäute vermindern sich, sondern an die Activität des Kreislaufes knüpft sich eine rapide Resorption aller auf die Oberfläche von Schleimhäuten und Wunden ergossenen Flüssigkeit, daher seine Nützlichkeit gegen übermässige Schleimsecretion und seine Wirkung gegen den Husten. 15) Das Atropin, örtlich auf die Gewebe an-

gewendet, ruft stets eine Beschleunigung des capillären Kreislaufes hervor, und wenn die Dosis beträchtlich ist, wirkliche Hyperämie und Blutstockungen. Der Process der Belladonna-Angina und des Belladonna-Erythem ist dem entzündlichen Processe analog. 16) Die Modification der Urinsecretion knüpft sich an die Variationen des arteriellen Drucks. 17) Das Atropin bringt immer Erregung, Schlaflosigkeit, Delirium und in toxischen Dosen Coma hervor; es ist kein Narcoticum. 18) Die Belladonna ist kein Agens, welches die glatten Muskelfasern lähmt, es ruft Lähmungsphänomene nur in sehr grossen Dosen und immer nach vorausgehender vermehrter Contraction hervor, auch hat sie günstige Wirkung bei Incontinentia urinae et alvi, bei Constipation und irreductiblen Brüchen. 19) Das Atropin hat keine specifische Wirkung auf die sensitiven Nerven. Seine örtliche Application hat immer lebhafte und persistirende Schmerzen zur Folge. Das Atropin wirkt allein auf die hyperästhetischen Nerven und bedingt oft Analgesie, aber es muss dann direct auf die afficirten Nerven applicirt werden. 20) Kleine Dosen Atropin vermehren die Temperatur, toxische Dosen verringern sie. 21) Das Atropin besitzt ausserdem die besondere Eigenschaft die Pupille zu erweitern. Dies ist die constanteste und persistenteste Wirkung und daher wird es ungemein viel in der Augenheilkunde verwerthet. Das Atropin lähmt die Endzweige des Nervus oculomotorius. Dies ist das einzige durch die experimentelle Physiologie beim Studium der Belladonna-Mydriasis sicher bewiesene Factum. An diese Lähmung der Rami ciliares des Nervus oculomotorius knüpft sich die Paralyse des Accomodationsmuskels. 22) Verschiedene Versuche und mehrere Erwägungen sprechen noch zu Gunsten einer reizenden Wirkung auf den Nervus sympathicus oder auf den Dilatator. Indessen bedarf es noch dafür eines strengeren Beweises.

Exanthem nach Atropingebrauch. — Th. Sadler theilt (Med. Times and Gaz. April 11.) Folgendes über die Wirkung von Atropinsulphat mit. Einem 3 Monate alten, an Keuchhusten leidenden Kinde verordnete er $^1/_{200}$ Gran schwefelsaures Atropin in einer Drachme, wovon dem Kinde ein Theelöffel voll dargereicht wurde. Einige Minuten darauf erschien die obere Hälfte des Körpers sowie das Gesicht mit einer tiefen Röthe wie im Scharlachfieber bedeckt und die Haut wurde heiss und trocken; dieser Zustand hielt 5 Stunden an. Nach einem halben Theelöffel voll trat die gleiche, jedoch nur 2 Stunden anhaltende Wirkung ein. 4 Tropfen blieben ohne Action. Nach 6 Tropfen erschien dieselbe Röthe, die sich indess nur $^1/_2$ Stunde zeigte. 6 Tropfen enthielten $^1/_{800}$ Gran Atropinsulphat.

Zur *mydriatischen Wirkung des Atropins und Hyoscyamins sowie verschiedener Extracte aus Belladonna und Hyoscyamus* hat Schroff (Wochenschr. d. Gesellsch. d. Aerzte zu Wien I. u. II.) Versuche unter solchen Cautelen angestellt, dass die Resultate als vollgültig betrachtet werden müssen. Von Hyoscyamin kamen verschiedene Präparate von Merk zur Verwendung, nämlich einjäh-

riges, von der Consistenz eines Pillenextractes, dunkelbraun, eigenthümlich narkotisch riechend, brennend scharf bitter, unter dem Mikroskop eine gleichmässig gelb gefärbte Fläche, in der viele verschieden geformte Krystalle befindlich, die in Wasser langsam, in Alkohol rascher sich lösen und bei Behandlung mit Wasser Fetttröpfchen hinterlassen, durch Salzsäure sich bräunen, allmälig sich lösen (rascher bei Zusatz von Wasser), wobei sich viele Luftblasen bilden, und ein frisches, flüssiges, nach Alkohol und Aether riechendes, keine Krystalle enthaltendes Präparat. Hieraus fertigte Schroff 7 Versuchsflüssigkeiten an, und zwar eine Lösung von 1 Dcgr. des krystallhaltigen Hyoscyamins in 1 Grm. Alkohol unter Zusatz von 20 Grm. Wasser, die filtrirte Lösung, Verdünnung der ersten Lösung mit dem 10fachen Wasser, analoge Lösung und Verdünnung desselben Hyoscyamins, nachdem dasselbe 2 Tage der freien Luft ausgesetzt war, endlich eine analoge Lösung von dem keine Krystalle enthaltenen Präparat und eine Verdünnung desselben. Entsprechende Lösungen von Atropin und Atropinsulphat in Alkohol und Wasser dienten zur Vergleichung, indem davon, wie von ersteren, mittelst des Salleron'schen Tropfenzählers bei weissen Kaninchen unter Einwirkung des gerade einfallenden Lichtes eingeträufelt und die Pupillengrösse bei voll einfallendem Lichte alle 2—3 Min. gemessen wurde. Diese Versuche ergaben für sämmtliche Lösungen eine bedeutend stärkere mydriatische Wirkung des Hyoscyamins, das schon zu $^1/_{4600}$ Grm. in 5 Min. Mydriasis herbeiführte, die in 40 Min. ihren Höhepunkt erreichte, 1—2 Stunden auf dieser Höhe verweilte und in 5—6 Stunden endete, während Atropin in dieser Verdünnung nicht auf die Pupille wirkte. Wenn hiernach das Hyoscyamin als mydriatisches Arzneimittel vielleicht in Frage kommen könnte, wofür noch der Umstand zu sprechen scheint, dass ein von Schroff benutztes 11jähriges Hyoscyamin ebenso wie die 2 Tage an der Luft gestandene Lösung von gleicher Wirksamkeit sich zeigten, und dass eine filtrirte Solution in gleicher Weise wie die unfiltrirte Pupillendilatation bewirkte, wodurch von Seiten der Haltbarkeit und der Darstellung eines angenehmen Präparates keine Gegenanzeige der praktischen Anwendung des Mittels entnommen werden kann, so bemerkt doch Schroff mit Recht, dass die amorphe Beschaffenheit des Hyoscyamins und dessen theuerer Preis der Einführung in die Praxis hinderlich sein würden.

Was die von Schroff untersuchten Extracte anlangt, so kam dabei in Betracht ein sogenanntes Grandval'sches Saftextract (vgl. über dieses im Bericht über Pharmac. den Artikel Extracta vacuo parata); alkoholische Extracte aus frischen Früchten, frischen Stengeln und frischen Blättern, desgleichen aus getrockneten Blättern und aus der Wurzel der Belladonna; die officinellen Extracte aus Kraut und Samen von Bilsenkraut, endlich das alkoholische Extract der Wurzel von Hyoscyamus muticus. Es wurde eine Lösung von 1 : 4, über welche hinaus bei den alkoholischen Extracten nicht gegangen werden kann, wenn sie auf das Auge

applicirt werden sollen, zuerst zu 1, dann zu 2 Tropfen instillirt. Das Resultat war, dass die aus frischen Blättern, Stengeln und Beeren der Belladonna bereiteten Extracte selbst bei der stärksten Lösung nicht auf die Pupille wirkten, das Grandval'sche und das alkoholische Extract aus den trocknen Blättern sehr wenig (bei Grandval's Extract zu 2 Tropfen in 35 Min. Erweiterung von 3 Mm. auf 5 Mm., Verschwinden der Wirkung in 1/2 Stunde, bei dem alkoholischen Extracte Dauer der Wirkung 3 Stunden); dass das alkoholische Wurzelextract der Belladonna stärker ist (schon zu 1 Tropfen mydriatisch, Dilatation in 40 Minuten von 3 auf 7 1/2 Mm., erst nach 3 Stunden auf 6 1/2 herabgehend), welches jedoch von den Bilsenkrautextracten (1 Tropfen und ebenso 2 Tropfen alkoholisches Blätterextract bedingt Dilatation von 3 1/2 auf 9 Mm. in 40 Minuten, die 1 Stunde anhält und in 3 1/2 Stunden auf 6 Mm. sinkt, 9 Tropfen Samenextract dilatirt von 3 1/2 auf 8 1/2 Mm. in 20 Minuten und für die Dauer von 1 1/4 Stunden, von wo ab die Erweiterung nach 4 Stunden auf 6 Mm. sinkt, 2 Tropfen bedingen Erweiterung von 4 auf 9 Mm. in 15 und auf 10 in 25 Minuten) übertroffen wird, die ihrerseits geringer mydriatisch wirken als das Taftwurzelextract (2 Tropfen erweitern in 23 Minuten von 3 auf 10 Mm., in 28 Minuten auf 11 Mm., der Pupillendurchmesser ist nach 3 1/4 Stunden noch 9 Mm.).

Nicotiana Tabacum. — Zur *Casuistik der acuten Tabakvergiftung* ist ein Englischer Fall (Pharmaceut. Journ. Febr. p. 396) durch seinen Verlauf bemerkenswerth; der betreffende Pat. stürzte plötzlich zu Boden, nachdem er etwa eine halbe Unze Rauchtabak in den Mund zum Kauen genommen hatte, wovon er einen Theil hinuntergeschluckt zu haben scheint. Der Tod erfolgte trotz sofort angewendeter Hülfe nach Verlauf von 4 Tagen. Es mag hierbei hervorgehoben werden, dass die übele Gewohnheit des *Tabakkauens* auch noch in anderer Beziehung zu Vergiftung Veranlassung geben kann, worauf Van der Weyde (Med. and Surgic. Rep. No. 18. p. 381) aufmerksam macht. In Amerika, wo das Tabakkauen in höchst ausgedehntem Masse betrieben wird, soll der Kautabak nicht allein wie der Schnupftabak in Blei verpackt sein und so zu chronischer Bleivergiftung verschiedene Male geführt haben, sondern es sollen auch statt Tabak andere Blätter, z. B. diejenigen von Rumex oder gar giftige, wie Helleborus, mit einer scharfen Sauce gebeizt und dadurch der Gesundheit nachtheilig werden. Solche Beizen bestehen nach Van der Weyde aus kaustischen Metallsalzen, wie Kupfer- und Antimonverbindungen, Eisenvitriol, verschiedenen Alaunen und selbst aus Sublimat, die natürlich die Mundschleimhaut lebhaft irritiren müssen. Es ist gewiss nicht unzweckmässig, dem betreffenden Kaumittel, wenn eben etwas gekaut werden muss, eine Mischung aromatischer, die Speichelsecretion anregender Substanzen zu substituiren und dürfte sich dazu die bei Van der Weyde sich findende Formel recht wohl eignen. Dieselbe besteht aus: Herba Thymi (oder Serpylli), Hys-

sopi, Origani ana 2 Th., Betonicae, Euphrasiae ana 4 Th., Flores Lavandulae, Herba Rosmarini ana 8 Th und Herba Farfarae 3 Th.

Tabakssaft als Gift. — Xaver Landerer (Schweiz. Ztschr. f. Pharm. No. 11. S. 72) theilt Einiges über den Gebrauch des in den langen Tabakspfeifen der Orientalen sich ansammelnden Saftes, der von den Türken „Tséfex" genannt wird, mit. Dieser Saft hat einen durchdringenden, ammoniakalischen Geruch, einen ungemeinen bittern, beissenden Geschmack, ist ausserdem von schmieriger Consistenz und nach Landerer's Dafürhalten ein Oleum empyreumaticum Fol. Nicotianae. In seinen physischen Eigenschaften gleicht er dem unreinen Ol. animale Dippelii, doch ist er wegen seines Nicotingehaltes bedeutend giftiger. Im Orient wird er mit dem besten Erfolg gegen herpetische Ausschläge, Psoriasis etc. in Salbenform etc., oder auch in statu quo angewendet, indess ist der Gebrauch desselben nicht ungefährlich; so stellten sich bei Personen, die den Saft gegen die oben erwähnten Leiden benutzten, nach einigen Stunden heftige tetanische Krämpfe ein, und 2 Damen, denen er als Einreibungsmittel gegen einen herpetischen Ausschlag am Halse diente, starben unter Krämpfen. Eine Frau, die den Tséfex als Abortivum gebraucht hatte, ging ebensowohl wie ihr ausgetragenes Kind davon zu Grunde.

Zur *chronischen Tabaksvergiftung* liefern Hoegh (N. Magaz. for Laegevidensk. XXII. 1. p. 62) und Schotten (Virch. Arch. XLIV. 72) beachtenswerthe casuistische Beiträge. Hoegh berichtet von einem Patienten, der von seinem 13. Lebensjahre an Tabak in den stärksten Sorten rauchte und kaute, und zwar so, dass er schon vor dem Kaffee 1—2 Pfeifen rauchte, den ganzen Vormittag, ohne erheblich zu frühstücken, kaute und rauchte, und ebenso nach Tisch bis zum späten Abend verfuhr, ja selbst im Bett noch 1—2 Pfeifen rauchte. Vom 20. Jahre an trat Cardialgie mit Koliken und Stuhlträgheit, Mattigkeit, unruhiger Schlaf mit Alpdrücken, Blässe und Magerkeit ein und hielt 6 Jahre unter Hinzutritt periodischer Kopf- und Brustschmerzen, Irregularität des Herzschlages, der, gewöhnlich langsam, zu Zeiten aussetzte und tumultuarisch wurde, ohnmachtartigen Zufällen, die besonders des Nachts sich einstellten, Abnahme des Geschlechtstriebes, Ohrensausen, Gesichtsschwäche, trotz aller angewendeten Mittel an, bis Hoegh mittelst gänzlicher Entziehung des Tabaks und Milchcur das Uebel hob, das sich jedoch, als Patient wieder Tabak zu rauchen begann, in gelinderem Grade wieder einstellte. — Schotten berichtet 3 Fälle von ausgesprochenem Nicotianismus chronicus, dessen Ueberhandnehmen in neuerer Zeit er auf die Vertauschung der Pfeife mit der Cigarre schiebt; indessen hat er auch bei 3 mässigen Rauchern, die denselben Tabak und zwar von 1,8—2% Nicotingehalt rauchten, als Symptom der Uebersättigung Schwindelanfälle, jedesmal nach dem Genuss der Pfeife eintretend, beobachtet, welche bei allen schwanden, sobald ein andrer Tabak geraucht wurde. In den prononcirten Fällen handelt es sich wesentlich um Hyperästhesien verschiedener Nervenbahnen, und zwar

des Hörnerven (Empfindlichkeit gegen lautes Sprechen und Musik in 1 F.), des Geschmacksnerven (entschiedener Tabaksgeschmack in 2 F.) und des Riechnerven (Widerwillen gegen einzelne Gerüche, insbesondre Tabak und Eau de Cologne in 1 F.), ferner des Plexus cardiacus und mesentericus (in 1 F. mit fortwährendem sauren Aufstossen), des Gehirns (Hyperaesthesia psychica und Schwindel in allen 3 F.), im Plexus brachialis dexter und im N. intercostalis dexter (Neuralgie in 1 F.), sowie in dem N. pudendus externus (in demselben F., verbunden mit schmerzhaften Erectionen und Strangurie), und um Störungen in der Motilität, wie Muskelkrämpfe (in 1 F.), Zittern (in 1 F.), Trägheit, Mattigkeit und Unlust zu Bewegungen (in allen F.). In dem schwersten Falle wird von Verlangsamung der Respiration, auf 8 in der Minute und fortwährend von Gähnen unterbrochen, in einem andern von Herzklopfen und Lufthunger geredet, während in den andern Fällen die Circulation normal blieb. In keinem ist Amblyopie beobachtet und alle Patienten genasen nach längerem Aussetzen des Cigarrenrauchens, nur bei dem einen trat nach 2jähriger Abstinenz nach einer Pleuritis ohne Abusus des Tabakrauchens der eigenthümliche Tabaksgeschmack auf der Zunge wieder ein. — Ferner hat B. Ritter (Württ. med. Corr. Bl. 1-4) eine an seinem eignen Körper gemachte Beobachtung über die Folgen übermässigen Rauchens (der seit seinem 14. Jahre bis zum 62. fortgesetzte mässige, in den letzten Jahren besonders zur Regulirung des Stuhlganges nüchtern (1 Cigarre) und Abends beim Bier (3—4 Cig.) geübte Genuss, welcher nie geschadet hatte, wurde durch das Rauchen mehrerer Pfeifen am Morgen und häufig bis zur Abenddämmerung verstärkt), detaillirt publicirt, wo sich nach 1/2 Jahre das Gefühl eines fremden Körpers auf der Conjunctiva, abnorme Motilität verschiedener Muskelparthien, Störung und Beschränkung bis zur völligen Aufhebung der Coordination ihrer Wirkung, unerwartetes Nasenbluten, intercurrenter Schwindel und allgemeines Mattigkeitsgefühl und gestörter, nicht erquickender Schlaf einstellte, und, als Ritter, um das Fortschreiten der Nicotinintoxication beobachten zu können, von seiner Gewohnheit nicht abliess, einige Zeit später Horripilationen, dumpfer drückender Kopfschmerz, Appetitmangel, Durst, Schmerzen in Lenden, Kreuz und Nacken, mit Steigerung der übrigen Symptome und starker Transpiration im Bette, wobei der Schweiss einen eigenthümlichen moderartigen Geruch zeigte, etwas Raucedo und Gespanntheit der Bauchmuskeln. Diese Erscheinungen von mehr acutem Gepräge hielten 8—14 Tage, am längsten die Neigung zum Schweiss, an, und bedingten ein Bedürfniss länger zu schlafen, schwanden ohne Medicamente und kehrten übrigens nicht zurück, als Ritter mässig Cigarren zu rauchen wieder anfing.

Fageret gibt in seiner These (Lit. Verz. No. 69) über die Wirkungen des Tabaks auf Respiration und Circulation die Krankengeschichte eines Gärtnerburschen, der nach dem Rauchen selbstgezogenen Tabaks in Cigarrenform oberflächliche Geschwüre mit

grauem Grunde und rothen Rändern bekam, die nach örtlicher Behandlung und nach dem Aufgeben der Gewohnheit heilten und deren Auftreten in keiner anderen Weise zu erklären war. Die weitere Erzählung von zwei mit Herzfehlern behafteten jungen Leuten, von denen der Eine trotz angestrengter Arbeit den im Hospitale ruhig lebenden Zweiten, der als leidenschaftlicher Raucher denuncirt wird, lange überlebte, genügt den Anforderungen der Kritik nicht, um als Beispiel für die schädliche Wirkung des Tabaks auf das Herz gelten zu können. Die These von Stugocki (Lit. Verz. No. 70) ist eine jener Brandschriften wider den Tabak, wie sie durch Jolly (vgl. Canstatt's Jahresb. für 1865) Mode geworden sind und entschieden die Gefahren von Nicotiana Tabacum übertreiben. So will St. als alleinige Ursache der Lippencancroide das Rauchen nicht allein von Pfeifen, deren Druckwirkung nicht bezweifelt werden kann, sondern auch von Cigarren, deren Saft beim Kauen reizend wirken soll, betrachtet wissen, wobei er die Beobachtung von Velpeau hervorhebt, dass das Cancroïd der Unterlippe häufig an der Seite, wo die Pfeife oder Cigarre getragen werde, daneben die Absenz von Allgemeinleiden und das Nichtrecidiviren. Alle Raucher leiden nach St. mehr oder weniger an Dyspepsie und besitzen eine Färbung der Haut wie Malariakranke u. s. w.; alle von ihm befragten Phthisiker haben geraucht u. a. m. Doch nimmt die im Ganzen ruhig gehaltene Schrift den Schein einer mehr vorurtheilsfreien dadurch an, dass z. B. die Beziehungen des Rauchens zur Angina pectoris als nicht völlig aufgeklärt bezeichnet werden.

11. Labiatae.

Hedeoma pulegioides. — Eine von Wilcox (Bost. med. and surg. Journ. July) mitgetheilte Vergiftung betrifft eine 30jährige Frau, die, um ihre mehrere Tage ausgebliebenen Menses hervorzurufen, 1 Theelöffel voll Hedeoma pulegioides (pennyroyal, Flohkraut) nahm. Wilcox fand die Pat. bei seiner Ankunft in einem comatösen Zustande, aus welchem sie nicht zu erwecken war; mit schwachem und schnellem Pulse, kühlen Extremitäten, feuchter Haut, blassem Gesicht, schlaffen Muskeln, sehr zusammengezogenen und gegen Licht unempfindlichen Pupillen. Nur mit grosser Schwierigkeit konnte ein Emeticum und 15—20 Tropfen Belladonnaextract alle halbe Stunde dargereicht werden. Nach 2 Stunden trat Erweiterung der Pupille, 1 Stunde darauf Erbrechen und Rückkehr des Bewusstseins ein. Die erbrochene Flüssigkeit roch stark nach Flohkraut. Mit der Darreichung von Belladonna wurde sistirt und schwarzer Kaffee gegeben, die Neigung zum Schlaf blieb. Am folgenden Tage trat die Menses ein und nach einigen Tagen war die Pat. hergestellt. Die Symptome waren den durch eine zu grosse Dosis Opium hervorgerufenen analog.

12. Convolvulaceae.

Scammonium. Im Bull. gén. de thérap. Dec. 15. wird von Cersoy ein interessanter Fall von Scammoniumvergiftung mitgetheilt, wo eine 28jährige gesunde Frau, die seit 3 Monaten ihren sehr wohl gediehenen Knaben nährte, wegen Constipation Scammonium nahm, wonach jedoch nicht die geringste Entleerung erfolgte. Dagegen bekam der Knabe plötzliches Erbrechen und reichliche grüne Stuhlgänge mit nachfolgendem Collapsus und Aufgetriebensein und Empfindlichkeit des Bauches. Trotz sorgfältiger Behandlung trat der Tod nach 48 Stunden, unzweifelhaft in Folge des Uebergangs von Scammonium in die Milch ein.

5. Boragineae.

Cynoglossum officinale. Nach Diedülin und Setschenow soll ein aus frischem Kaut von Cynoglossum auf Frösche und Wirbelthiere in sehr kleinen Gaben wie Curare wirken, was nachgeprüft zu werden verdient (Centralbl. f. d. med. Wiss. 14).

9. Loganiaceae.

Die *Casuistik der acuten Strychninvergiftung* ist im verflossenen Jahre wiederum sehr reichlich. Verwechslungen in der Apotheke oder im Hause der Vergifteten gaben am häufigsten Anlass; so letzteres in einem im Pharm. Journ. Juli p. 98 berichteten Falle aus Kensington, wo der Tod einer Dame durch 3 Gr. Strychnin in Lösung in $^1/_2$ Stunde herbeigeführt wurde, und zwar in Folge der Verwechslung zweier Gläser, davon eines Liquor Strychnii enthielt. Aus dem London Hospital erhalten wir (Med. Times and Gaz. Bericht über die Vergiftung eines 4j. Mädchens, das Rattengift statt Pulv. Rhei verschluckte, interessant durch den günstigen Ausgang, der dem Umstande zugeschrieben wird, dass die Kranke $1^1/_2$ Stunden lang in Chloroformnarkose gehalten wurde.

Nach dem Journal de Chimie méd. Mai. p. 249 enthalten die Zeitschriften von Montreal (Canada) eine Mittheilung über eine medicinale Vergiftung in einer der besten Apotheken dieser Stadt, wo von dem Sohne des Apothekers an zwei Damen irrthümlich Strychnin anstatt Santonin verabreicht wurde, das den Tod zweier Kinder herbeiführte. — Die Lombardia (Journal de Chimie méd. Mars. p. 125) berichtet, dass eine junge Frau unabsichtlich 3 Gr. Strychnin genossen, worauf sie nach einer halben Stunde von den heftigsten Convulsionen ergriffen wurde. Durch Brechweinstein, geschmolzenen Speck und Thierkohle erzielte man keine Besserung; nun reichte man der Pat. Tabakaufguss (3 Gr. auf 1 Liter Wasser) in kleinen Dosen, wodurch Erbrechen hervorgerufen, die Krämpfe sistirt wurden und allmälig Genesung erfolgte.

Die Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines (No. 16) entnimmt dem New-Yorker Journal Folgendes:

Ein Herr, welcher sich eines Nachmittags unwohl fühlte, sandte sein Dienstmädchen in die Apotheke von J. B. Friese, ein sogenanntes Seidlitz-Pulver zu holen. Der Gehilfe gab ihr aus Unwissenheit Strychnin und nahm Pat. ein Pulver davon, welches nach der Aussage eines herbeigerufenen Arztes im Stande war, 20 Personen zu tödten. Der Apothekergehilfe wurde verhaftet und beweist uns dieser Fall wieder, wie gefährlich es ist und wie es doch leider in Amerika so häufig geschieht, in die Drugstores unerfahrene junge Männer zu stellen, die kaum im Stande sind, Kochsalz von Zucker zu unterscheiden.

Strychninhaltiges Rattengift gab abgesehen von dem oben erwähnten günstig verlaufenen Falle aus dem London Hospital auch mehrmals zu Todesfällen Anlass. So tödtete sich dem Pharmac. Journal (Febr. p. 397) zufolge eine 42jährige Frau mit Battles vermin killer. Ein Frauenzimmer zu Bristol (Pharm. Journ. Nov. 1868. p. 325) starb plötzlich unter den Symptomen einer Strychninvergiftung. Dr. Herapath fand im Magen Berlinerblau, Stärke und Strychnin, woraus zu folgern ist, dass der Tod gleichfalls durch das sogenannte Verminpowder herbeigeführt wurde. Gewiss wäre es zweckmässig das Strychnin als Rattengift gänzlich zu vermeiden und demselben ein ebenfalls im Pharmaceutic. Journ. Nov. 1868. p. 236 empfohlenes Gift, das für Menschen nicht so grosse Gefahren bietet, zu substituiren, nämlich die *Meerzwiebel* (*Scilla maritima*). Eine der Zwiebeln wird in Scheiben geschnitten, gehackt und zerquetscht, dann in eine Pfanne mit Fett gethan, durch ein Tuch geseiht und auf alte zerbrochene Schüsseln an mit Ratten und Mäuse bevölkerte Orte gestellt. Um Hunde und Federvieh vom Genusse des Giftes abzuhalten, knnn man es in Ställen etc. in einen 1½ Fuss langen, an beiden Seiten mit einem Loche versehenen Holzkasten thuen, in welchen die Ratten bald eindringen und rasch zu Grunde gehen, nachdem sie von der Mischung gefressen haben. Die Meerzwiebeln können auch zu demselben Zwecke in einem Mörser zu einem Brei zerquetscht und mit Mehl zu einer Pasta gemacht werden, welche man trocknen lässt und später pulverisirt. Dieses Pulver hält sich Jahre lang.

Als *Antidot des Strychnins* wird von Fuller (Lancet. Apr. 4. p. 452) *Jodtinctur* vorgeschlagen, weil er in Chinin und Strychninlösungen durch dieselben unlöslichen Niederschlag entstehen sah. Darby (Pharm. Journ. May. p. 435) weist jedoch diesen übrigens keineswegs neuen Vorschlag zurück, weil er den fraglichen Niederschlag bei der Temperatur des Körpers in Wasser und noch mehr in Salzsäure löslich fand und dieser auch schon zu ¼ Gran die Erscheinungen der Strychninvergiftung und Tod bei Katzen bedingte. Für das Chloroform hat sich Phelps, an den aus dem London Hospital referirten Falle einen älteren aus Liverpool anschliessend, wo in der Chloroformnarkose die Magenpumpe applicirt werden konnte, und die Rettung eines 14jähr. Mädchens nach der Intoxication durch 1 Gran Strychnin erfolgte, ausgesprochen.

Nachweis des Strychnins und Brucins. — Roussin empfiehlt in „Tardieu-Roussin's étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement p. 950—956“ für den gerichtlich-chemischen Nachweis dieser beiden Alkaloide ein zuerst von Pelletier angegebenes und später von Bouchardat zur Auffindung sämmtlicher Alkaloide in Vorschlag gebrachtes Verfahren, welches auf der selbst aus sehr verdünnter und saurer Lösung erfolgenden Fällung der letzteren durch eine Auflösung von Jod in wässrigem Jodkalium beruht. Roussin fand dieses Verfahren für den Nachweis des Morphins zu wenig empfindlich, desto geeigneter aber für die Auffindung von Strychnin und Brucin. Die jodkaliumhaltige Jodlösung erzeugt in der wässrigen Auflösung eines Strychninsalzes einen in kaltem Wasser ganz unlöslichen Niederschlag und fällt daraus das Alkaloid so vollständig, dass sie keine bemerkbare Bitterkeit mehr zeigt. Auch lässt sich aus dem entstandenen Niederschlage das Strychnin in beinahe reinem und für die chemischen und physiologischen Reactionen vortrefflich geeignetem Zustande gewinnen.

Für den in Rede stehenden besonderen forensischen Zweck gibt Roussin dem Verfahren folgende Form: Die zu untersuchenden Massen, mögen es nun feste Organe, Erbrochenes oder Magen- und Darminhalt sein, werden nach angemessener Zerkleinerung in einem Glaskolben mit ihrem zweifachen Volumen 95gradigen Weingeists übergossen, mit einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure oder Weinsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und damit während mehrerer Stunden im Wasserbad bei 50—60° unter häufigem Schütteln digerirt. Darauf lässt man erkalten, bringt den Inhalt des Kolbens auf ein Leinwand-Colatorium, presst den Rückstand gut aus und wäscht ihn mit 80gradigem Weingeist. Die vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten werden filtrirt und im Wasserbade bis zur Consistenz eines weichen Extracts eingedunstet. Man nimmt den Rückstand in seinen 6—8fachen Volumen 85gradigen Weingeist auf, der eine grosse Menge salz- und eiweissartiger Stoffe ungelöst lässt, filtrirt, verdampft nochmals zum Extract, löst dieses im 10fachen Volumen warmen Wassers und filtrirt auf's Neue. Zu dem erkalteten, stets braungelb gefärbten Filtrat fügt man tropfenweise so lange von einer Auflösung von 1 Th. Jod und 5 Th. Jodkalium in 20 Th. Wasser, als noch ein Niederschlag entsteht, lässt diesen sich absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber ab und wäscht ihn einige Male decantirend mittelst sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Nachdem zuletzt von dem nun kastanienbraunen und geruchlosen Niederschläge die Flüssigkeit beinahe ganz getrennt ist, versetzt man ihn mit einigen Tropfen einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 9 Th. Wasser und fügt ein wenig frisch bereiteter und sehr reiner Eisenfeile hinzu. Er löst sich dabei in wenigen Augenblicken zu einer beinahe farblosen Flüssigkeit, aus welcher schwach überschüssiges Ammoniak das Alkaloid und das Oxyd des Eisens fällt. Das ausfallende Gemenge wird auf einem sehr kleinen Filter gesammelt, mit wenig destillirtem

Wasser ausgewaschen, darauf zwischen Fliesspapier gepresst und bei 40—50° im Luftstrom getrocknet. Das trockne Filter sammt dem daran haftenden Niederschlage wird alsdann in kleine Stückchen zerschnitten und zweimal mit etwa 15 Grm. Weingeist ausgekocht. Die vereinigten weingeistigen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten einen festen, mehr oder weniger gefärbten Rückstand, welcher sich beinahe immer im Fall der Anwesenheit von einem der beiden Alkaloide unter dem Mikroskop als krystallinisch erweist und zur Anstellung der bekannten Reactionen dient.

Im Anschluss hieran mag noch ein von Tardieu, Roussin nnd Lorain (Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Sér. Bd. 5. p. 125) ausgeführter und bereits im Jahre 1867 veröffentlichter gerichtlicher Strychninnachweis hier seinen Platz finden, weil die benutzte Methode, Ausfällung mittelst Gerbsäure, zwar nicht neu ist, aber vielleicht grössere Beachtung verdient, als ihr bisher zu Theil geworden ist. Die der Untersuchung unterworfenen Organe, Magen und Eingeweide der eines plötzlichen Todes verstorbenen Frau Pégard waren vollkommen erhalten. Sie wurden zerschnitten und sammt dem Mageninhalt und der alkoholischen Flüssigkeit, die zur Conservirung gedient hatte, mit einem Liter 95gradigem Weingeist und soviel in Weingeist gelöster Weinsäure, dass dadurch deutlich saure Reaction bemerkt wurde, übergossen und damit 24 Stunden bei 35° C. unter häufigem Umschütteln digerirt. Nachdem alsdann das Flüssige abgepresst und der Rückstand zweimal mit Weingeist gewaschen worden war, wurden die vereinigten Flüssigkeiten filtrirt und bei 40° bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Die rückständige mit ihrem 2fachen Volumen destillirten Wassers verdünnte und dann filtrirte Flüssigkeit wurde mit conc. Gerbsäurelösung ausgefällt, der noch feuchte Niederschlag mit einer Milch von reinem Bleioxydhydrat gemengt und eingetrocknet und dann eine Stunde mit 30 Cub. Cent. 85gradigem Weingeist behandelt. Nach dem Absetzen wurde filtrirt und der Rückstand auf's Neue mit frischem Weingeist ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterliessen bei 35° eingedunstet einen noch gefärbten, honigdicken, alkalisch reagirenden, halb bitter, halb salzig schmeckenden Rückstand von 300 Milligrammen Gewicht. Von diesem noch sehr unreinen Producte (einige vorläufige Proben zur Nachweisung von Strychnin fielen unbefriedigend aus) lösten die Sachverständigen 50 Milligr. in 3 Cub. Cent. Wasser auf, um diese Lösung zu physiologischen Versuchen zu verwenden. 6 Tropfen derselben subcutan injicirt genügten, um bei 2 Fröschen alle Symptome der Strychninvergiftung hervorzurufen. Die auch durch die weiteren chemischen Versuche bestätigte Anwesenheit von Strychnin war somit schon auf diesem Wege constatirt. Trotzdem müssen wir dieses von den Herren Tardieu und Roussin oft und keineswegs immer mit Glück in Anwendung gebrachte Verfahren, derartige unreine Producte zu physiologischen Experimenten zu verwenden, als einen Fehlgriff bezeichnen, der, wie dies schon im Jahresberichte für 1866 S. 470 hervorgehoben wurde, nicht nur einen

erheblichen Theil des Materials der chemischen Prüfung entzieht, sondern zu den gröbsten Irrthümern Veranlassung geben kann.

Zur Isolirung des Strychnins lösten die Experten die noch vorhandenen 250 Milligr. des Rückstandes in 10 Cub. Cent. destillirten Wasser, erhitzten die Lösung nach Zusatz von 3 Tropfen Salzsäure auf 50° und fällten mit Kaliumquecksilberjodid. Der durch Decantation gewaschene Niederschlag wurde darauf mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss behandelt und damit eingetrocknet. Als nun der geruchlose Rückstand mit kochendem Weingeist von 95 wiederholt extrahirt war, hinterliessen die filtrirten und vereinigten Auszüge beim Verdunsten eine weisse, krystallinische, bitter schmeckende Masse. Diese wurde in einigen Cub. Cent. angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kali in kleinem Ueberschuss versetzt und dann zweimal mit je 5 Cub. Cent. Chloroform tüchtig geschüttelt. Beim Verdunsten der vereinigten Chloroformauszüge hinterblieb ein weisser, krystallinischer, alkalischer, in Wasser unlöslicher, in Weingeist löslicher Rückstand von ausserordentlich bitterem Geschmack, der alle Reactionen des Strychnins in unzweideutiger Weise gab.

Rieckher (Neues Jahrb. f. Pharmac. 29, 1) theilt einige Versuche mit, welche die Prüfung der Widerstandsfähigkeit des Strychnins beim Fäulnissprocess zum Zweck hatten. Er vertheilte im October 1856 eine zerkleinerte Mischung von Herz, Leber und Lunge eines Stiers in 12 weithalsige Gläser, versetzte den etwa 4 Unzen betragenden Inhalt von jedem dieser Gläser mit einer Lösung von 5 Gran salpetersaurem Strychnin, bedeckte, nachdem gut umgerührt war, ihre Oeffnungen lose mit Papier und bewahrte sie, in einer Kiste zwischen Sägemehl verpackt, im obersten Speicher des Hauses auf. Nach Verlauf von 3 Jahren wurde eines der Gläser untersucht und darin die Anwesenheit von Strychnin sicher constatirt. Der Inhalt eines zweiten Glases wurde jetzt, nach Verlauf von 11 Jahren und 5 Wochen einer Prüfung unterzogen. Er war zu einer halb trocknen, halb zähen Masse von braunschwarzer Farbe und eigenthümlichem, intensivem Geruch eingetrocknet und wog etwa 3½ Drachmen. Indem man ihn einige Stunden auf 100° erwärmte, gelang es, die Hälfte davon zu feinem Pulver zu zerreiben, während der Rest als zähe Masse jeder weiteren Zerkleinerung widerstand. Das *Pulver* wurde mit Weingeist, dem 1 Grm. Weinsäure zugesetzt war, bei 60—70° digerirt. Der kalt filtrirte, dunkel gefärbte Auszug wurde im Wasserbade bis zur dünnen Extractdicke eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die saure wässrige, kalt filtrirte Lösung trat an damit geschütteltes Benzin viel Färbendes ab. Sie wurde darauf nach Dragendorff's Methode mit Kalilauge übersättigt und wiederholt mit Benzin geschüttelt. Die vereinigten Benzin-Auszüge wurden zur Wiedergewinnung des Benzins zuerst destillirt, dann in Schälchen zur Trockne verdunstet, der harzartige Rückstand endlich mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure erwärmt. Die kalt filtrirte und auf etwa 3 C.-C. eingeengte Lösung schmeckte

sehr bitter und gab mit 2 Tropfen kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung den characteristischen gelben, krystallinischen Niederschlag von chromsaurem Strychnin, welcher mit etwas concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht sogleich die bekannte intensiv violette Färbung hervorrief. — Die nicht pulverisirbare, *zähe Masse* (s. oben) wurde mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in mässiger Wärme aufgeweicht, dann mit gebrannter Magnesia im Wasserbade eingetrocknet und zerrieben und hierauf in einer cylindrischen, unten ausgezogenen und mit einem Baumwollepausch versehenen Röhre mittelst Chloroform so lange extrahirt, bis diese nur noch schwach gefärbt ablief. Die vereinigten Chloroform-Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren und Eindampfen eine hellbraun gefärbte, harzartige Masse, deren Auflösung in Wasser und etwas Schwefelsäure bei Anstellung der oben angegebenen Prüfungen einen noch grösseren Gehalt an Strychnin zu erkennen gab. — Der Verfasser zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass in einem strychninhaltigen Gemisch von Herz, Lunge und Leber, wenn dasselbe in Gläsern lose bedeckt unter dem Dache aufbewahrt würde, also demselben Fäulniss- und Verwesungsprocess ausgesetzt sei, wie ein in einem Sarge 4—5 Fuss unter der Erde eingeschlossener Cadaver, der Nachweis des Strychnins selbst nach 11 Jahren noch möglich sei. Dabei darf freilich nicht ausser Acht gelassen werden, dass in dem vorliegenden Falle eine relativ geringe Menge animalischer Substanz ($^1/_{12}$ der genannten 3 Organe) mit einer sehr bedeutenden Menge Strychnins (5 Gran salpetersaurem Salz) versetzt worden war. Offenbar wäre eine quantitative Bestimmung des noch vorhandenen Strychnins hier von grossem Interesse gewesen. Der Verfasser verspricht die noch rückständigen Gläser in Zwischenräumen von 2 zu 2 Jahren zu untersuchen und darüber zu berichten.

Von P. G. A. Masing (Lit.-Verz. 63) ist über die schon im letzten Jahresbericht (S. 512) erwähnte, unter Dragendorff's Leitung ausgeführte Reihe von umsichtigen Versuchen bezüglich der Nachweisbarkeit des Strychnins im Blut, im Harn und in den verschiedenen Organen des Körpers damit vergifteter Thiere jetzt ausführlicher berichtet worden, und wir vervollständigen daher das frühere Referat. Masing's Experimente haben, wie bereits mitgetheilt wurde, die Schlüsse vollständig widerlegt, zu denen Cloetta (vergl. Jahresber. f. 1866, p. 438) vor einigen Jahren durch ähnliche Versuche gelangt war. Cloetta hatte das Strychnin weder in dem Harn von Kranken nachzuweisen vermocht, die im Verlaufe eines Tages bis zu 1 Gran und darüber salpetersaures Strychnin genommen hatten, noch in dem Blut, der Lymphe und dem aus der Harnblase entnommenen Harn von 2 Pferden, die mit 20 bez. 25 Gran Strychninnitrat vergiftet worden waren. Masing schreibt, und wohl mit Recht, das negative Ergebniss dieser Versuche den Mängeln des in Anwendung gebrachten Abscheidungsverfahrens zu. Cloetta hatte die untersuchten Flüssigkeiten zunächst erhitzt, um eiweissartige Körper durch Coagulation abzuscheiden. Da nun

nachgewiesenermaassen einige Alkaloide, z. B. Atropin und Morphin durch coagulirendes Eisweiss aus ihren Lösungen mit niedergerissen werden, und dies vielleicht auch für das Strychnin gilt, so kann schon hierin eine Fehlerquelle begründet sein. Cloetta hatte dann ferner das Filtrat vom Eiweisscoagulum ausgefällt und den Ueberschuss des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff entfernt. Nun ist aber längst bekannt, dass Schwefelblei, ähnlich wie Thierkohle, das Vermögen besitzt, aus wässrigen Lösungen von Alkoloiden, auch wenn sie sauer sind, eine gewisse Menge derselben auf sich niederzuschlagen. Hierdurch kann ein weiterer Verlust an Strychnin bedingt worden sein. Endlich hatte Cloetta das Ausschütteln des mittelst Ammoniak frei gemachten Strychnins durch Chloroform unter den ungünstigsten Umständen bewirkt: Das Ausschütteln fand nämlich erst 24 Stunden nach Zusatz des Ammoniaks statt, also erst, nachdem das ausgeschiedene Strychnin krystallinisch und damit viel schwerer löslich in Chloroform geworden war.

Masing hat zur Isolirung des Strychnins die vor einigen Jahren von Dragendorff (vergl. Jahresber. f. 1866, p. 467) empfohlene Methode benutzt, bei welcher Benzin bei einer Temperatur von 60—70° Cels. als Schüttelflüssigkeit dient. Bei festen Untersuchungsobjecten wird die durch wiederholtes Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Lösung mit dem 3—4fachen Volumen starken Weingeist vermischt und nach 24stündiger Ruhe filtrirt. Das saure Filtrat wird dann warm so lange und so oft mit Benzin geschüttelt, als dieses noch färbende Stoffe aufnimmt. Nach Entfernung des Benzins wird mit Ammoniak übersättigt und nun auf's Neue mindestens zweimal mit einer reichlichen Quantität Benzin warm behandelt. Dieses hinterlässt jetzt beim Verdunsten das Strychnin gewöhnlich hinreichend rein.

Harn wurde von Masing ohne Weiteres mit schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt und dann in gleicher Weise mit Benzin behandelt. — *Blut* dagegen trocknete er im Dampfbade ein, zerrieb es fein und kochte es dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus.

Masing stellte nun, wie schon im letztjährigen Bericht angeführt wurde, zuerst fest, dass in 500 C.-Cent. Harn $^1/_{500}$ Gran Strychnin noch sicher erkannt werden kann (Cloetta vermochte $^1/_{40}$ Gran nicht mehr nachzuweisen), dass aber bei Anwesenheit von nur $^1/_{600}$ Gran die Grenze der Nachweisbarkeit überschritten ist.

Es wurde dann weiter ermittelt, wie weit die bekannte Farbenreaction des Strychnins durch Gegenwart anderer, bei dem angewandten Verfahren gleichfalls in die Benzinlösung übergehender Alkaloide beeinträchtigt wird. Masing fand, dass in einem Gemische von 0,00034 Grm. *Veratrin* und 0,000102 Grm. Strychnin letzteres noch deutlich nachweisbar ist, wie denn andererseits auch das Veratrin in einem Gemische von 0,000102 Grm. Veratrin und 0,00034 Grm. Strychnin noch gut erkannt werden kann. *Chinin*

übt fast gar keinen zerstörenden Einfluss aus, da in einem Gemische von 0,0005 Grm. Chinin und 0,000025 Grm. Strychnin letzteres deutlich erkennbar ist. Dagegen maskirt *Brucin* die Strychnin mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali so lange, bis alles Brucin höher oxydirt ist, worauf die Färbung deutlich hervortritt. Hier würde also zweckmässig vorher eine Trennung beider mittelst Aether zu bewerkstelligen sein. *Morphin* wird kaum von Benzin gelöst, beeinträchtigt aber, wenn es zugegen ist, die Reaction jedenfalls ein wenig, da das Strychnin nur noch in einem Gemische von 0,005 Grm. Morphin und 0,0005 Grm. Strychnin nachweisbar war. Auch bewährte sich für die Erkennung des Morphins in solchem Gemenge Fröhde's *Reagens* besser, als das des Referenten. *Caffeïn* stört in keiner Weise. *Curarin* endlich, welchem bekanntlich die gleiche Farbenreaction zukommt, kann wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser diesem durch Schüttelflüssigkeiten gar nicht entzogen werden, also auch zu keiner Verwechslung Veranlassung geben.

Was nun die mit einer Anzahl von Hunden und Katzen angestellte Versuchsreihe selbst betrifft, so wurden folgende Resultate gewonnen:

1. Der *Magen* gehört, wenn das Gift durch den Mund eingebracht wurde, zu denjenigen Untersuchungsobjecten, in denen es am leichtesten aufgefunden werden kann. Bei einer chronischen Vergiftung war, wie zu erwarten, 5 Tage nach der letzten Darreichung kein Strychnin mehr anzutreffen.

2. Während der *obere Theil des Dünndarms* sich dem Magen analog verhält, wurden im *unteren Theile des Darmkanals* sowie auch in den *Faeces* niemals auch nur Spuren des Strychnins entdeckt.

3. Die *Leber* ist dasjenige Organ, welches das Strychnin am reichlichsten zurückhält, und daher für gerichtlich-chemische Untersuchungen besonders wichtig. Die Auffindung des Giftes gelang bei allen acuten Vergiftungen leicht und sicher. Bei einem Hunde, welchem wiederholt kleine Gaben Strychnins beigebracht worden waren, und dem man 3 Tage nach der letzten Gabe strangulirt hatte, konnten in den Nieren kaum Spuren des Giftes nachgewiesen werden, während bei der Leber eine verhältnissmässig starke Reaction beobachtet wurde. In einem Falle war das Gift subcutan applicirt worden, und hier schlug, wie zu erwarten, der Nachweis in der Leber fehl.

4. Im *Gehirn* wurde niemals Strychnin aufgefunden. Auch im *Herzen* und in der *Lunge* gelang, wenn, was nur zweimal geschah, diese Organe untersucht wurden, der Nachweis nicht.

5. Aus dem *Blut* wird, den meisten Experimenten zufolge, das Strychnin rasch wieder entfernt. Bei zwei Versuchen wurde das Strychnin im Blut deutlich nachgewiesen, bei vier anderen dagegen (zwei acuten Vergiftungen vom Magen aus, einer acut verlaufenen subcutanen Vergiftung und einer chronischen, bei welcher der Tod

einige Tage nach der letzten Gabe durch Strangulation bewirkt worden war) konnte es nicht aufgefunden werden.

6. Der *Harn* lieferte bei acuten Vergiftungen immer ein negatives Resultat. Bei chronisch verlaufenden Vergiftungen war dagegen das Strychnin im Harn sicher nachzuweisen; jedoch begann die Ausscheidung des Giftes erst ziemlich spät und vollendete sich sehr langsam.

Zur *Wirkung von Curare und Curarin*, von H. Beigel (Berl. klin. Wchschr. 7. 9. 33. Journ. of Anat. and Physiol. II, 2. 329.), Léon Du Cazal (Lit.-Verz. 75) und Bidder (Reichert's Arch. H. 5. p. 598). Versuche, welche Beigel an Epileptischen über die Wirkungen von Curare und Curarin anstellte, ergaben, dass die subcutane Injection von 1/3 bis 1/2 Gran, in Wasser oder Glycerin gelöst, keine physiologischen Effecte bedingt, so dass die von Benedict angegebene Dosis viel zu klein erscheint. Mit den von Voisin empfohlenen grösseren Dosen erzielte er zwar physiologische Wirkung, die sich nach 3/4 bis 1 Gr. in inconstanten Pulsschwankungen und apathischem Gesichtsausdrucke, nach 1 1/2 Gr. ausserdem in wankendem Gang, Ptosis, Beeinträchtigung des Sehvermögens, Unvermögen bei geschlossenen Augen oder parallel gestellten Füssen zu stehen, welche Erscheinungen in 1—2 1/2 Stunden verschwanden, nach 2 1/4 Gr. noch dazu in Diplopie, Tinnitus aurium, sowie ziemlich beträchtlicher Störung der Motilität der unteren (nicht der oberen) Extremitäten und der Sprachwerkzeuge, von 2 1/2 Stunden Dauer äusserte; dagegen trat weder hier noch nach den kleineren Dosen Besserung des Leidens ein. Gegenüber den Angaben von Voisin und Liouville sah Beigel nie vermehrte Secretion der Drüsen noch Temperaturerhöhung noch Urindrang noch Zucker im Urin; Sensibilität und Bewusstsein waren nie getrübt, Respiration normal. In einem Falle, wo Beigel die ophthalmoskopische Untersuchung vornahm, zeigte sich (in Folge von Veränderungen der Refractionsverhältnisse der Linse) der Opticus bald an dem einen, bald an dem andern Auge elliptisch. Die Injectionsstellen entzündeten sich stets, ohne jedoch zu abscediren. Preyer's Curarin blieb in Dosen von 5—13 Mgm. völlig physiologisch und therapeutisch unwirksam; bei einem an Veitstanz leidenden Knaben erzeugten 5 Mmg. ein 1 Minute anhaltendes Ohnmachtsgefühl und 2maliges Erbrechen, blieben aber ohne Effect auf die Chorea. Beigel schliesst hieraus mit Recht, dass das Curarin nicht, wie Preyer angibt, 20mal, sondern nicht einmal 6mal so stark wie Curare wirkt, da der Patient, bei dem 13 Mgm. Curarin wirkungslos blieben, durch 1 Gran Curare afficirt wurde. Nach 1/4 Gran Curare innerlich bei nüchternem Magen sah Beigel in 10 Min. Diplopie und Sehstörung bei Integrität der Nerven und Muskeln. Nach mikroskopischen Untersuchungen über Curare zeigt dasselbe ausser zahlreichen Resten von Pflanzentheilen, die besonders in einer alten Probe von Waterton's Urari reichlich waren, bei Zusatz von Schwefelsäure nadelförmige Crystalle, die sich in einer Sorte vom Rio negro am

ausgeprägtesten fanden. Hier macht Beigel auch Mittheilung über ein afrikanisches Pfeilgift, von Pfeilen abgenommen, die von der Westküste (Gaboon) stammten und welches mikroskopisch fast nur Pflanzenreste darbot. Dasselbe wirkte auf Frösche zu $^1/_{40}$ Mgm. in 1 Stunde, zu $^1/_{20}$ Mgm. in 23 und zu $^1/_{10}$ Mgm. in 20 Minuten tödtlich, nachdem es zuvor, jedoch erst längere Zeit nach der Anwendung, Paralyse unter Abschwächung der Circulation und der Nervenreizbarkeit hervorgerufen hatte; das Herz steht bei dem Tode still und ist elektrisch nicht reizbar. Beigel lässt dies Gift zuerst die Nervencentra afficiren und gleichzeitig die eigenthümliche Muskelirritabilität vernichten; doch zeigen seine Versuche nur, dass post mortem der electrische Strom nicht von den Nerven aus, wohl aber bei directer Application auf die Muskeln Contractionen, bald nur 5 Min., bald noch 1 Stunde nach demselben, hervorrief. Es scheint Ref. nicht zweifelhaft, dass es sich hier um ein Herzgift handelt, und zwar um das schon von Pelikan (vergl. Jahresber. für 1865) untersuchte Pfeilgift L'Iné. In Du Cazals These über Curare finden wir die alte Fabel, dass Curare ein animalisches Gift sei, wieder aufgewärmt und durch die Differenz der Wirkung bei subcutaner Application und interner Darreichung, sowie durch das vom Verfasser bei therapeutischen Versuchen ermittelte Factum, dass die hypodermatische Anwendung eine Entzündung errege, motivirt. Ueber das Auftreten von Traubenzucker im Urin bei Curare-Vergiftung wird mitgetheilt, dass in den Thierversuchen Du Cazal's das Phänomen niemals bei raschem Eintritte des Todes statthatte und die Thiere mindestens 2 Stunden der Curarewirkung unterstellt sein mussten, sowie dass Glykosurie nur nach Dosen von einer gewissen Grösse eintrat, z. B. erst bei täglicher Injection steigender Gaben bei einem Hunde in 8 Tagen nach der 2. Einspritzung von 0,012 Mgm. Die Thierversuche des Verf., wonach filtrirte wässrige Lösungen die gesammte Wirkung des Curare bedingen, hervorgerufen dadurch, dass die bei Kranken gebrauchten unfiltrirten Lösungen Knoten von der Dicke einer Haselnuss bis zu einer Wallnuss, welche heftig schmerzten und abscedirten, bedingten und in dem Eiter derselben kleine kugelige und transparente Körperchen und dunkle Massen, wie solche die unfiltrirte Curare-Lösung zeigt, gefunden wurden, sowie dass dabei eine Resorption des Giftes nicht stattfand, bedürfen, als etwas längst Bekanntes erweisend, keiner Mittheilung, wie wir in dem angeblich eine Toleranz erweisenden Versuche am Hunde, der zuerst 0,005 Mgm. bis allmählig 0,014 Mgm. erhielt, welche Dosis bei der 2. Application tödtete, diesen Beweis nicht geliefert sehen; dagegen ist von Interesse, dass die Beobachtung von Voisin, dass filtrirte Lösung von Curare sich schon nach 24 Stunden trübt und zum Gebrauche untauglich wird, Bestätigung findet. Bei 4 Epileptischen, denen Curare administrirt wurde, zeigte sich durchaus kein Heileffect.

Aus den Beobachtungen von Bidder an Fröschen ist als merkwürdig hervorzuheben, dass der Urin, dagegen nicht die Galle oder seröse Exsudate bei curarisirten Fröschen, das giftige Prin-

cip in solcher Menge ausscheidet, dass ein anderer Frosch dadurch mehrere Tage gelähmt wird, und dass der Urin dieses zweiten Frosches ebenfalls auf einen dritten, sowie der des dritten auf einen vierten Frosch (vielleicht noch weiter) wirkt. Eine mit Ozon stark beladene Atmosphäre destruirt das Gift in Lösung erst in 28 Stunden, — Antozon wirkt nicht zerstörend auf dasselbe.

15. Lobeliaceae.

Lobelia inflata. — Das Pharmaceutical Journal. June, p. 598 enthält eine Mittheilung über den Tod eines 38jährigen Frauenzimmers, die in Folge der von einem Pflanzen- und Kräuterkenner verordneten Arznei und Behandlung abortirte, worauf der Tod durch Erschöpfung eintrat. Die in ungefähr 36 Stunden genommene Arznei war eine Mixtur von 1/2 Unze Schafgarbe, 1/2 Unze Tausendgüldenkraut, derselben Menge Agrimonia eupatoria, Johanniskraut und Ingwerwurzel und 1/4 Löffel voll von pulverisirten Gewürznelken in Wasser macerirt, wovon ihr jede halbe Stunde ein Weinglas voll verordnet war; ausserdem bekam die Kranke Pillen, bestehend aus 20 Gran Cayennepfeffer und 20 Gran Loheliapulver mit Honig gemischt. Der Abortus scheint namentlich in Folge der Pillen, welche in vielleicht zu grossen Dosen genommen wurden, eingetreten zu sein, und glauben wir den ganzen Fall zur Lobelia-Vergiftung rechnen zu dürfen.

16. Synanthereae.

Santonin. — In Holland sind neuerdings durch unvorsichtige Abgabe von Santoninzeltchen zwei jedoch nicht lethale Vergiftungen vorgekommen, das eine Mal bei einem Erwachsenen durch 4 Gran Santonin, das andere Mal bei einem Kinde durch 6 Gran Santonin (12 Trochis), welches Snijders (Nederl. Tijdschr. I. 68) veranlasst, die Gefährlichkeit des Handwerkaufes der Wurmkuchen hervorzuheben.

Arnica montana. — Schumann (Schmidt's Jahrb. Bd. 140, No. 12. p. 264) macht folgende Mittheilung über eine Arnicavergiftung. Eine 33jährige Frau trank, um den Eintritt ihrer Menses herbeizuführen, einen Aufguss von einer Hand voll Arnicablumen, worauf sich nach einer halben Stunde heftiges Erbrechen, starke Congestion nach dem Kopfe, verbunden mit Kopfschmerz, Schwindel u. s. w. einstellte. Später folgten häufige Diarrhoe, sehr starke Schmerzen im Leibe und in der Magengegend und nach einigen Stunden Collapsus. Die Haut war kühl und der fadenförmige Puls zählte 54 Schläge. Am 3. Tage nach der Intoxication traten Congestionen nach der Lunge und die Menses ein, doch gingen nur einige Tropfen Blut ab. Trotz angemessener Behandlung konnte die Patientin erst nach 13 Tagen als vollständig geheilt betrachtet werden.

17. Rubiaceae.

Chinin und Chinaalkaloide. — Hinsichtlich der Versuche von Binz, welcher das Chinin als äusserst toxisch für Infusorien und Protoplasmabewegungen, auch für die sog. amöboiden Bewegungen der weissen Blutkörperchen fand und auf diese und die gährungs- und fäulnisswidrige Wirkung die therapeutische Anwendung zu begründen sucht, verweisen wir den für solche Hypothesen sich Interessirenden auf das unter 78 aufgeführte Buch. Ebenso glauben wir der Arbeiten von Kerner (Deutsche Klinik 9. 10) über die therapeutische Wirkung des *Chinoidins* und des *chinovasauren Kalkes* nur kurz gedenken zu müssen, ein genaueres Referat dem Berichte für Pharmacie anheimstellend.

Einwirkung von Galle auf Chinin. — Dr. Malinin in Tiflis (Centralbl. für die medicin. Wissensch. 24) hat gefunden, dass bei Contact von Galle und Chininsulfatlösung Wechselzersetzung eintritt, wobei glykocholsaures Chinin als dicke, zähe Harzmasse entsteht, die in Wasser und verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht, in Aetzkalien unter Bildung einer Doppelverbindung schwer, in Alkohol und starkem Ammoniak leicht löst. Glykocholsaures Chinin scheidet beim Kochen mit starken Säuren das Chinin, jedoch verändert, wahrscheinlich mit gleichzeitiger Bildung von Choloidinsäure aus; essigsaures Blei scheidet das Chinin aus der Verbindung leicht und unverändert. Das Verhalten von Galle und Chininsulfat spricht dafür, dass nur im Magen eine Resorption des letzteren eintreten kann.

Coffeïn. — Die in der pharmac. Centralhalle No. 50. p. 421 gemachten und bereits im Jahresbericht für Pharmacie referirten Angaben über die differente Wirkung von *Coffeïn* und *Theïn* am Menschen, scheinen ihre Bestätigung durch Thierversuche von Leven zu finden, deren Resultate am angegebenen Orte nach dem Archive de Physiologie normale et pathologique von 1868. 3. folgendergestalt mitgetheilt werden: 1) Die toxische Wirkung des Theïns ist eine schwächere als die des Coffeïns und es kann der Unterschied wie 1 : 2 angenommen werden. 2) Theïn erzeugt in den Gliedern einige convulsivische Bewegungen, welche nach Coffeïn nicht beobachtet werden konnten. 3) Beide Alkaloide scheinen Herz- und Respirationsbewegungen zu reizen und zu beleben und die arterielle Tension zu vermehren. Indem sie den Blutlauf anregen, reizen sie das centrale Nervensystem, das Gehirn und das Rückenmark, ohne jedoch die Eigenschaften des Rückenmarkes zu unterdrücken. 4) Der tetanische Zustand ist nur eine Folge des Reizungszustandes des Rückenmarkes und der Nerven. 5) Beide Alkaloide vernichten nicht die Eigenschaften der Muskeln; der Herzschlag hört nicht mit dem Augenblick des Sterbens auf.

18. Ranunculaceae.

Ranunculus acris. — Ein Fall von Vergiftung durch einige Blumen bei einem 18jährigen Mädchen, durch heftige Koliken characterisirt, findet sich im Journ. de Chim. méd. Nov. p. 530.

Aconitum Napellus. — Ein Selbstmord durch eine nicht näher bestimmte Dosis Tinctura Aconiti, den Knecht in einer Apotheke betreffend, wo der Tod in 2 Stunden erfolgte, und wo die durch die Magenpumpe entleerte Flüssigkeit bei einem Hunde die Erscheinungen der Aconitvergiftung hervorrief, berichtet das Pharmaceutical Journ. Sept. p. 181.

Das Journ. de Chimie méd. Mai p. 248 theilt uns einen, dem Mont-Blanc entnommenen Unglücksfall in Thônes mit, wo eine Familie, bestehend aus Vater, Mutter, 2 Töchtern und Schwiegersohn sich beim Mittagsessen durch den Genuss eines Salates, worunter sich Aconitum Napellus befand, den die Mutter irrthümlich statt Sellerie aus dem Garten entnommen hatte, vergiftet wurde. Gegen 2 Uhr empfand die ganze Familie Stechen im Magen, so dass sie zu einem Arzte sandte, der ungeachtet der grössten Sorgfalt Mutter und Schwiegersohn nicht retten konnte, welche gegen $5^1/_2$ Uhr unter den schrecklichsten Leiden erlagen. Der Zustand der 3 andern Opfer, besonders derjenige der jungen Wittwe, die ihrer Entbindung entgegensah, war sehr bedenklich, doch ist der Ausgang nicht bekannt.

19. Papaveraceae.

Argemone mexicana. — Aus einer Arbeit von Charbonnier über die Mexicanische Papaveracee *Argemone mexicana* (Journ. de Pharmac. et de Chim. VII. 374) entnehmen wir, dass in den frischen Capseln und Blättern sich Morphin findet, während in den Samen ein fettes, austrocknendes Oel von schwacher Schärfe und ekelerregendem Geruche enthalten ist, das in seinen Eigenschaften dem Curcas- und Lathyris-Oele gleicht, indem es in Gaben von 15—30 Tropfen mehrmals flüssigen Stuhl neben Uebelkeit und Erbrechen bedingt. Das Genauere gehört in das Referat für Pharmacie.

Papaver somniferum. — *Nachweis des Opiums.* Tidy (Med. Times and Gaz. 1868, May 9) berichtet über die chemische Untersuchung des Magens eines Mannes, der, wie ein neben ihm gefundenes Fläschchen mit Laudanum lehrte, allem Anschein nach sich mit Opium vergiftet hatte. Der Tod musste zwei oder vielleicht drei Monate vor Auffindung der Leiche erfolgt sein. Bei der stark vorgeschrittenen Zersetzung des Magens blieb die optische Untersuchung resultatlos. Die chemische Prüfung einer Hälfte desselben führte zur Auffindung einer beträchtlichen Menge Morphins, aber nur einer Spur von Mekonsäure. Der Verfasser knüpft an diesen Fall zwei den Nachweis des Opiums betreffende Bemerkungen. Er hält die Entdeckung des Opiums nach dem Tode für eine

Aufgabe von beträchtlicher Unsicherheit, und ist mit Dr. Letheby der Meinung, dass wenn in einigen Fällen der Nachweis leicht gelang, auch wenn die Untersuchung erst viele Monate, ja ein Jahr nach dem Tode der Vergifteten angestellt wurde, während in anderen Fällen oft kurze Zeit nach erfolgtem Tode bei zweifellos stattgefundener Opiumvergiftung keine Spur von dem Gifte mehr aufgefunden werden konnte, die Erklärung dafür in dem so ungleichen Verhalten des lebenden und des todten Magens gegen vegetabilische Gifte zu suchen sei. Die Einwirkung des ersteren auf diese Stoffe sei eine sehr lebhafte, die des letzteren dagegen unbedeutend oder gar nicht vorhanden. Wenn daher der Vergiftete nach Einführung des Giftes noch eine gewisse Zeit gelebt habe, so werde wahrscheinlich keine Spur des Giftes mehr aufgefunden werden können. Der Verfasser stützt sich hierbei auf einige von Dr. Letheby beobachtete Fälle und auf zwei an zwei Hunden angestellte Versuche. Beide erhielten die gleiche Quantität Opium. In dem einen, dessen Tod erst 36 Stunden nach Darreichung des Giftes erfolgt war, konnte keine Spur davon aufgefunden werden, während bei dem anderen, schon nach 2 Stunden gestorbenen der Nachweis leicht gelang.

Die zweite Bemerkung, zu welcher der mitgetheilte Fall den Verfasser veranlasst, ist die, dass es bei dem Versuche, eine Opiumvergiftung zu constatiren, viel leichter gelinge, das Morphin nachzuweisen, als die *Mekonsäure*, und dass man daher auf die Auffindung der letzteren kein zu hohes Gewicht legen solle. — Bezüglich der Abscheidung der Mekonsäure warnt er davor, das mittelst Bleilösung ausgefällte mekonsaure Blei anstatt mit Schwefelwasserstoff durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen. Mekonsäure werde durch Hitze leicht zerlegt, und jedes Eindampfen der Mekonsäure enthaltenden Flüssigkeit sei daher möglichst zu vermeiden.

Nachweis des Morphins. — Für den Nachweis des Morphins (Tardieu-Roussin, p. 891—894) in organischen Materien gibt Roussin dem älteren, auf die Fällbarkeit des Morphins aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak beruhenden Verfahren den Vorzug. Er lässt das nöthigenfalls gut zerkleinerte Untersuchungsobject mit 95grädigem, mit Weinsäure angesäuertem Weingeist einige Stunden bei 50° digeriren, darauf coliren, den ausgepressten Rückstand mit Weingeist waschen und die vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdunsten. Der Rückstand wird in seinem 5fachen Volumen heissen destillirten Wassers aufgenommen und die wässrige Lösung nach vorgängiger Filtration abermals bis zur weichen Extractconsistenz eingedampft. Der nun bleibende Rückstand wird in dem 5—10fachen Volumen absoluten Weingeists gelöst und die filtrirte Lösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Es entsteht eine vorwiegend aus Kalk- und Eisenphosphaten bestehende Fällung, der sich im Laufe einiger Stunden das etwa vorhandene Morphin vollständig beigesellt. Man sammelt den Niederschlag auf einem

sehr kleinen Filter, wobei sorgfältig der an den Gefässwandungen haftende Absatz mit einer kleinen Feder abzulösen ist, wäscht ihn mit wenig destillirtem Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit 95grädigem Weingeist bei 60°. Die weingeistige Lösung setzt, wenn beträchtliche Mengen Morphins zugegen sind, beim Verdampfen kleine, glänzende und harte Krystalle ab, hinterlässt dagegen bei Anwesenheit sehr geringer Mengen des Alkaloids nur einen harzigen Rückstand, der den bekannten chemischen Reactionen unterworfen wird, von denen der Verfasser, wie es scheint, aber nur das Verhalten gegen Salpetersäure, gegen Eisenchlorid und gegen Jodsäure kennt.

Von einer sehr ausführlichen Arbeit über den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben von Dr. med. Th. Kauzmann erstattet Dragendorff (Pharmac. Zeitschr. f. Russl. 1868, Heft 4) Bericht. Sie ergänzt seine eigenen Untersuchungen über die Abscheidbarkeit von Alkaloiden aus organischen Gemengen (vergl. Jahresber. für 1866, 467 und 1867, 549), sowie diejenigen von Kubly über die Abscheidung der Opiumalkaloide in forensischen Fällen (Jahresber. 1867, 534). Bei diesen Versuchen war nur mit künstlich hergestelltem Speisebrei gearbeitet worden, während Kauzmann besonders die Aufgabe verfolgte, das Morphin aufzufinden, nachdem es im thierischen Körper seine Wirkung ausgeübt hat. Für die Möglichkeit der Auffindung dieses Alkaloids im Magen und Darm damit vergifteter Menschen und Thiere liegen in der Literatur genügende Beweise vor. Weniger Klarheit besteht aber die Frage, ob auch im Blut, in der Leber und in anderen Organen das Morphin nachgewiesen werden kann. Ebenso war es noch mehr als zweifelhaft, ob dieses Gift mit dem Harn ausgeschieden wird und darin aufzufinden ist. Cloetta bestreitet es (Jahresber. für 1866. 439), Erdmann konnte mittelst der von ihm und Uslar herrührenden Methode nur Spuren des Alkaloids im Harn auffinden, ältere Angaben aber über gelungenen Nachweis verdienen wenig Vertrauen.

Das von Kauzmann zur Abscheidung des Morphins in Anwendung gebrachte Verfahren ist folgendes: Das Untersuchungsobject wird nach geschehener Zerkleinerung mit Wasser (bei Harn und anderen flüssigen Objecten fällt der Wasserzusatz fort, ja es ist oft nöthig, sie durch Eindampfen zu concentriren) und so viel Scwefelsäure, dass deutlich saure Reaction stattfindet, angerührt und damit 12—24 Stunden bei 60—80° digerirt. Dann colirt man, presst, wäscht den Rückstand mit säurehaltigem Wasser, concentrirt die Colaturen, nachdem zuvor die freie Säure durch Ammoniak möglichst abgestumpft ist, auf dem Wasserbade auf ein Volum von 1—4 Unzen und vermischt mit dem 3—4fachen Volum Weingeist. Nach 24stündigem Stehen wird filtrirt, aus dem Filtrat der Weingeist durch Destillation entfernt. Der wässrige Rückstand zur Entfernung von Fett und anderen unlöslichen Stoffen noch einmal durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt und nun noch sauer 2—3mal nacheinander mit $^1/_4$—$^1/_2$ Volum Amylalkohol tüch-

tig geschüttelt. Die jedesmalige Sonderung der beiden Flüssigkeitsschichten kann durch Erwärmung auf 60—80° beschleunigt werden. Färbt sich der Amylalkohol beim Schütteln mit der sauren Flüssigkeit nicht mehr, so übersättigt man mit Ammoniak und schüttelt heiss und recht anhaltend mindestens zweimal mit einer ähnlichen Menge Amylalkohol. Dieser entzieht der alkalischen Flüssigkeit das Morphin bis auf unwägbare Spuren. Die vereinigten Auszüge werden durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen, dann durch Destillation stark concentrirt und schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Zur weiteren Reinigung löst man den Rückstand in saurem Wasser, filtrirt, übersättigt mit Ammoniak, schüttelt wiederum mit Amylalkohol aus, verdampft die erhaltene Lösung zur Trockne und wiederholt mit dem Rückstande das nämliche Verfahren nöthigenfalls noch ein zweites und drittes Mal. Mit dem schliesslich gewonnenen Rückstande werden alsdann die zur Erkennung des Morphins dienenden Reactionen angestellt.

Unter diesen bezeichnet Kauzmann die von Fröhde (Jahresber. f. 1866, 261) und die vom Referenten (Jahresber. f. 1863, 212) angegebenen unter den augenblicklich bekannten als die sichersten. Die zur Ermittlung der Empfindlichkeitsgrenze angestellten Versuche ergaben, dass 0,000005 Gramme trocknes Morphinsulfat mittelst Fröhde's Reagens noch deutlich erkennbar sind, während bei der Probe des Referenten in Uebereinstimmung mit dessen früheren Angaben 0,00001 Gramme als die geringste noch deutlich nachweisbare Quantität angesehen werden muss. Gegenwart von Coffeïn beeinträchtigt beide Proben nicht. Zu beachten ist noch, dass Fröhde's Reagens nicht zu lange aufbewahrt werden darf. Eine 6 Monate alte Mischung erwies sich als unbrauchbar, während eine nur 4—6 Wochen aufbewahrte noch keine Abschwächung ihrer Wirksamkeit wahrnehmen liess. — Die gewöhnlich so hoch gehaltene Eisenchloridprobe ist ungleich weniger empfindlich. Bei einer Verdünnung von 1 Th. Morphinsulfat auf 2000 Th. Wasser wurde keine Blaufärbung mehr wahrgenommen. Andeutungen dieser Färbung zeigten sich erst bei Anwendung einer $^1/_{600}$ Lösung und auch dann nur, wenn völlig farblose Lösungen des reinen Salzes geprüft wurden. Für den Nachweis kleinster Mengen des Alkaloids muss daher nach Kauzmann auf diese Reaction verzichtet werden. Dragendorff bestätigt dies, wenn er auch die Empfindlichkeit der Probe ein wenig grösser fand. Die Empfindlichkeit der Jodsäureprobe geht nach Letzterem nicht über die Verdünnung von 1 : 2000 hinaus.

Kauzmann hat sich bei seinen Abscheidungsversuchen des Morphins nicht mit den genannten Farbenreactionen begnügt, sondern grosses Gewicht darauf gelegt, das Alkaloid krystallinisch zu gewinnen. Von den drei zu diesem Zwecke sich darbietenden Methoden, nämlich: 1) Lösen des das freie Alkaloid enthaltenden Rückstandes in starkem Weingeist und Krystallisiren bei langsamer Verdunstung; 2) Lösen in angesäuertem Wasser, Versetzen

mit überschüssigem Ammoniak und Krystallisiren durch Abdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur, und 3) Lösen in säurehaltigem Wasser und Verdunsten der Salzlösung — wurden in einigen Fällen mit Erfolg der erste, meistens jedoch der unter 2 angegebene Weg befolgt. Letzterer leidet freilich an zwei Uebelständen, indem einmal die Formen des so krystallisirten Morphins nicht sehr characteristisch sind, dann aber auch die Ausscheidung des Alkaloids nur eine unvollständige ist, und zwar, wie Dragendorff meint, in Folge der Gegenwart kleiner Mengen, noch aus dem Untersuchungsobject herrührender organischer Substanzen.

Die Abscheidung des Morphins aus Untersuchungsobjecten verschiedener Art gelang mit Hülfe des oben beschriebenen Verfahrens sowohl aus dem Magen- und Darminhalt, wie auch aus den Faeces und aus der Leber. Für die Untersuchung des *Harns* liegt eine Unbequemlichkeit darin, dass Amylalkohol neben Morphin auch dem Harnstoff alkalische Flüssigkeiten entzieht. Zwar hindert dieser weder die Fröhde'sche noch die Husemann-Reaction, beeinträchtigt auch die Eisenchloridprobe nicht, aber er erschwert die quantitative Bestimmung des Alkaloids. Eine freilich nicht ohne Einbusse an Alkaloid auszuführende Befreiung des Morphins von Harnstoff lässt sich auf den Umstand gründen, dass dieser auch schon aus sauren Lösungen in den Amylalkohol übergeht und letzterem durch saures Wasser nur schwer wieder entzogen wird. Wie der Harnstoff, so werden auch die bei der Untersuchung der *Galle* auftretenden Gallensäuren aus alkalischen Lösungen leicht von Amylalkohol aufgenommen. Da sie sich indess durch letzteren eben so leicht auch sauren Lösungen entziehen lassen, so erwächst hieraus keine besondere Schwierigheit. Entfernt müssen übrigens die Gallensäuren vor Anstellung der Reactionen vollständig sein, da sie sich wenigstens gegen Fröhde's Reagens nicht indifferent verhalten, sondern damit allmälig eine rothe Färbung hervorbringen. Bei der Untersuchung des *Bluts* wurde das oben beschriebene Verfahren etwas modificirt. Das Morphin ist hier durch die bedeutende Menge von Albuminatgerinnseln so fest eingeschlossen, dass es bei Anwendung des gewöhnlichen Weges der Auffindung entgehen kann. Es wurde daher das Blut zunächst im Wasserbade eingedampft, bis es in eine fast trockne krümliche Masse verwandelt war. Diese wurde in einer Reibschale mit schwefelsäurehaltigem Wasser gleichmässig fein zerrieben, mit mehr Wasser vermischt einige Stunden bei 60 bis 80° digerirt. Mit der Colatur wurde dann in der früher beschriebenen Weise weiter verfahren.

Was nun die Kauzmann'schen Versuche im Einzelnen betrifft, so werden dieselben mit Katzen und Hunden, und soweit sie sich auf die Ausscheidung des Morphins durch den Harn beziehen, auch mit Patienten aus den Kliniken Dorpats unternommen. Den Thieren wurde das Gift in Form von Morphinsulfat theils in den Magen gebracht, theils subcutan injicirt. Indem wir bezüglich des

Näheren auf die Originalarbeit verweisen, begnügen wir uns damit, die wichtigeren Ergebnisse der Versuchsreihe mitzutheilen:

1. Im *Magen* wurde durch den Mund oder Oesophagus eingeführtes Morphin stets aufgefunden, wenn nicht bereits mehrere Tage zwischen der Darreichung und dem Tode verstrichen waren. Nach subcutaner Application fand sich im Magen niemals Alkaloid.

2. Auch im *Darm* liess sich das Morphin im Allgemeinen sicher nachweisen. Im Dünndarm erscheint es gewöhnlich schon bald nach geschehener Einführung in den Magen; bei einer Katze z. B. waren schon 25 Minuten nach erfolgter Intoxication im unteren Theile des Dünndarms nachweisbare Mengen davon vorhanden. Im Dickdarm zeigte es sich relativ spät; so war es bei einer Katze darin noch 16 Stunden nach der Darreichung nicht nachweisbar. Nach Verlauf von 50—72 Stunden aber wurde es bei mehreren Versuchen hier angetroffen, nur bei einer Katze nach 72 Stunden nicht mehr. Subcutan applicirt wurde das Morphin im Darminhalt nicht aufgefunden.

3. Im *Blut* wurde das Alkaloid, einerlei, ob es in den Magen oder durch subcutane Injection eingeführt war, regelmässig nachgewiesen, so u. a. bei einer Katze, die an einer Gabe von 2 Grm. Opiumpulver in 25 Minuten gestorben war.

4. In der *Leber* konnte das Morphin bei allen denjenigen mit Thieren angestellten Versuchen, wo das Gift vom Verdauungskanal aus resorbirt war, sicher nachgewiesen werden. Sie wurde relativ reicher an Alkaloid gefunden, wie die Nieren und andere blutreiche Organe, sowie das Blut selbst. Bei einem Versuche wurde auch in der *Galle* das Gift deutlich constatirt.

5. Das *Gehirn* ergab stets negative Resultate.

6. Durch den *Harn* wird unzweifelhaft eine reichliche Menge des Morphins, mag dasselbe vom Darm oder vom Unterhautzellgewebe aus zur Resorption gelangt sein, eliminirt, und zwar, wie es scheint, bei Thieren so lange, als Vergiftungssymptome an ihnen bemerkt werden. Nach innerlicher Darreichung wurde es bei einer Katze nach 10 Minuten noch nicht, bei einem Hunde nach 4½ Stunden sehr reichlich aufgefunden, dagegen bei einer zweiten Katze, welche nur 0,03 Grm. Sulfat erhalten hat, nach 52 Stunden nicht mehr. Bei einem innerlich mit 2,0007 Grm. Morphinsulphat vergifteten Hunde war nach 24 Stunden kein Morphin im Harn mehr nachzuweisen, während sich bei einem anderen Versuche mit 2,48 Grm. des Giftes nach 84 Stunden noch deutlich erkennbare Mengen zeigten, nach 94 Stunden aber nicht mehr. Nach subcutaner Application zeigte sich bei einer Katze, welcher 0,132 Grm. des Sulfats injicirt waren, die Elimination durch den Harn kurz vor Eintritt des nach 36 Stunden erfolgten Todes noch nicht beendet. Bei Kranken, die täglich reichliche Morphindosen erhielten, wurde das Morphin im Harn stets so reichlich aufgefunden, dass meistens sogar Krystalle gewonnen werden konnten. Bei einem Patienten, der Abends nur $^1/_6$ Gran Morphin erhalten hatte, wurden am nächsten Morgen in $^3/_4$ Pfund gelassenen Harns Spu-

ren des Alkaloids zweifellos nachgewiesen, dagegen gestattete der in den nächsten 24 Stunden ausgeschiedene Harn den Nachweis nicht mehr.

7. Die schon früher constatirte *Widerstandsfähigkeit* des Morphins gegen die in Leichen stattfindenden Fäulnissprocess wurde bestätigt. Die Ueberbleibsel von den Weichtheilen einer Katze, welche auf innerliche Darreichung von 0,43 Grm. Morphinsulfat nach einer Stunde gestorben und deren Cadaver 40 Tage der Fäulniss überlassen worden war, lieferten bei der Untersuchung krystallisirtes Morphin.

Dragendorff macht in Anschluss an Kauzmann's Untersuchungen Mittheilung von einer im October 1867 von ihm ausgeführten gerichtlich-chemischen Untersuchung. Ein Kaufmann in Dorpat war an einer in selbstmörderischer Absicht genommenen Dosis Gift, das zu nennen er hartnäckig verweigerte, im Laufe von 6½ Stunden gestorben. Bei der chemischen Analyse wurde in einem Theile des Magens und Mageninhalts so viel Morphin gefunden, dass dessen auf das Gesammtgewicht beider berechnete Quantität 0,5302 Grm. (nahezu 9 Gran) betrug. Der Darm lieferte Morphin in so geringer Menge, dass zwar Fröhde's und Husemann's Reaction deutlich, die Eisenchloridprobe aber minder gut eintraten. Der Harn war reich an Morphin. Es traten nicht nur die eben genannten Reactionen deutlich hervor, sondern es wurden sogar einige mikroskopische Morphinkrystalle gewonnen. Ein ähnliches Ergebniss lieferte das Blut. Dagegen wurde merkmerkwürdiger Weise in der Leber, im Widerspruch mit den von Kauzmann an Thieren erzielten Resultaten, kein Morphin aufgefunden, obgleich Kalium-Wismuthjodid mit dem daraus isolirten Rückstande reichlichen Niederschlag gab, also die Anwesenheit einer alkaloidischen Substanz darthat. Dragendorff ist nicht abgeneigt, zur Erklärung dieser Erscheinung eine partielle Zersetzung des Morphins im Körper für möglich zu halten, bestreitet aber, dass alles einem höheren Thiere zugeführte Morphin, oder auch nur der grössere Theil desselben, von dieser Zersetzung ergriffen werden könne. Erwähnung verdient noch, dass die dem Vergifteten gereichten Antidote Gerbsäure und Eisenoxydhydrat keine Störung der Analyse bewirkten, dass insbesondere die erstere die Abscheidung des Alkaloids nicht erschwerte.

Acute Opiumvergiftung. — Zur Vergiftung mit Opiumpräparaten liefert Grossbritannien und Amerika wiederum erhebliche Beiträge. Im Pharmaceutical Journal, Febr. p. 394 wird uns ein Fall von Opiumvergiftung mitgetheilt, wo ein Kind in Folge einer Verwechselung auf der Apotheke anstatt Rhabarber einen Theelöffel voll Opiumtinctur erhielt, wonach es in wenigen Minuten in einen Zustand von Schläfrigkeit verfiel und der Tod trotz aller angewendeten Gegenmittel am andern Tage erfolgte. Hieran reiht sich ein an demselben Orte p. 396 mitgetheilter Fall, wo einem Kinde von 11 Wochen, das seit einigen Tagen an Diarrhoe litt, eine für einen Erwachsenen bestimmte Dosis Opium und Calomel

dargereicht wurde, und ungeachtet der Anwendung einer stimulirenden Mixtur keine Rettung möglich war. Ebendaselbst treffen wir auf eine Mittheilung, wonach einem 4jährigen kranken Kinde in Portsmouth anstatt einer Dosis Brechwein 2 Theelöffel voll Morphinlösung eingegeben wurde, wonach Schläfrigkeit und später der Tod eintrat.

Im Pharmaceutical Journal, March 1868, p. 443 lesen wir einen Fall, wo einem 64 jährigen kranken Herrn auf einer Reise von seiner Haushälterin unabsichtlich eine zu grosse Dosis Morphium aceticum in Lösung gereicht wurde, die sie von einem Apotheker ohne Recept gekauft hatte. Schon nach der zweiten Gabe wurde er so krank, dass ein Arzt herbeigerufen werden musste, nach dessen Ankunft der Patient doch bald starb. Hier wird uns auch noch p. 444 über eine unabsichtliche Vergiftung mit Morphium Folgendes berichtet: Ein Apotheker verwechselte das für ein Kind bestimmte leicht abführende Pulver mit einem andern, welches 15 Gran Morphium enthielt. Das Kind starb noch an demselben Tage, wo ihm letzteres gereicht wurde, trotz aller angewandten Mittel.

Das Pharmac. Journal, June, p. 597 bringt einen schreckenerregenden Fall von Morphiumvergiftung, welcher sich im Krankenhause des Lambeth Workhouse ereignete. Ein Aufwärter, dessen Beschäftigung es indess nicht war, den Kranken Arznei darzureichen, drohte einem sehr verdriesslichen Patienten, ihm etwas zu geben, was ihn ruhig machen sollte, wobei er ihn aus einer Morphiumflasche $^1/_2$ Tasse voll von dieser Mixtur trinken liess. Nach ungefähr 9 Stunden machte man den Versuch den Kranken zu wecken, was jedoch nicht gelang. Mr. Bullen, der Arzt des Arbeitshauses, fand ihn bei seiner Ankunft insensibel, mit stertoröser Respiration; bei der Aufnahme litt der Pat. an linksseitiger Paralyse. Die Untersuchung post mortem zeigte keine Spur von Morphium im Magen. Die in der Flasche enthaltene Mixtur war zusammengesetzt aus 10 Gran Morphium aceticum, $2^1/_2$ Drachme Battley'scher Opiumlösung und einer Pinte Wasser.

Ein alter an Bronchitis leidender Mann (Pharmaceut. Journ. Nov. 1868. p. 325) nahm eine Mischung von Laudanum und Ipecacuanha, wonach er eine solche Linderung fühlte, dass er auf einmal den ganzen Inhalt der Flasche leerte. Am andern Morgen wurde er mit dem leeren Glas in der Hand todt im Bette gefunden.

Das Journal de Chimie méd. Avr. p. 139 bespricht eine Morphiumintoxication, wo einer der bedeutendsten Aerzte Nashville's den Tod eines Menschen dadurch herbeiführte, dass er anstatt $^1/_2$ Gran Morphium in der Eile 12 Gran verschrieb. Im Junihefte desselben Journals p. 278 wird die tödtliche Vergiftung eines Mädchens, durch Austrinken einer für ihren Pflegevater bestimmten Laudanum-Mixtur, ebenfalls nach Englischen Quellen, gemeldet.

Eine Vergiftung durch Dover's *Pulver* (Med. Times and Gaz. Oct. 31.) betrifft ein Kind, dass das für den Vater bestimmte 8-

granige Pulver erhielt, und verlief tödtlich. Glücklicher war der Ausgang in einem von Reynolds (Med. and surg. Reporter 136) aus Philadelphia mitgetheilten Falle, wo ein Kind $^1/_2$ Theelöffel Laudanum trank und durch Anwendung der Belladonna gerettet sein soll. Aus Havanna theilt Finlay (Lancet, Nov. 21.) einen glücklich verlaufenen Fall von Vergiftung durch ein Klystier, gegen Leibschmerzen von einer Dame genommen, mit, woraus hervorzuheben ist, dass die Genesung erfolgte, trotzdem mehrere Unzen Laudanum incorporirt waren, und dass nach Beseitigung der schwersten Erscheinungen die Patientin noch mehrere Tage weder schmecken noch sehen konnte.

John S. Boyd beschreibt (Brit. med. Journ. Oct. 10.) die Intoxication eines 32jährigen geisteskranken Menschen, der um sich zu tödten 2 Unzen Laudanum genommen hatte. Da nach 20 Minuten keine Wirkung eintrat, versuchte er sich den Hals abzuschneiden, wobei er die Schilddrüse und den Oesophagus, aber kein wichtiges Gefäss des Halses verletzte. Erst 14 Stunden nach dem Genusse des Opiums stellte sich Schläfrigkeit und 16 Stunden später der Tod ein. Boyd knüpft hieran folgende Bemerkungen: 1) In Abwesenheit eines Arztes würde der Tod der Halswunde zugeschrieben sein. 2) Der Fall wirft die gewöhnliche Annahme, dass die Wirkung des Opiums sich innerhalb einer Stunde nach der Darreichung zeigt, über den Haufen. 3) Der Tod stellte sich viel später ein, als es gewöhnlich der Fall ist. 4) Der Fall gibt Gelegenheit, die Einwirkung der Shocks (oder der Geisteskrankheit? Ref.) in Aufschiebung der Giftaction zu documentiren.

Ein 39jähriges Frauenzimmer (Lancet, Sept. 5.) hatte eine Viertelstunde vor der Aufnahme in's Westminster Hospital ungefähr 3 Drachmen Laudanum genommen. Ihre Haut war kalt, der Puls klein, Athem schwach, Pupille sehr zusammengezogen und fixirt, sie hatte angeblich Nebel vor den Augen und konnte nicht sehen. Es wurde ein Emeticum von Schwefelzink und schwarzer Kaffee, wobei die Pat. umhergeführt werden sollte, Terpenthin- und Castorölklystiere, Senfpflaster auf die Magengrube und 10 Gr. Belladonnatinctur alle halbe Stunde verordnet. Am 4. Tage stellte sich die Genesung ein.

Eine 60jährige Frau (a. a. O.), die circa 2 Esslöffel voll Laudanum genommen hatte, wurde am folgenden Tage im Westminster Hospital zugelassen. Sie erschien bewusstlos, konnte jedoch durch Schütteln erweckt werden. Ihre Haut war kalt, Pupille wie eine Nadelspitze gross zusammengezogen, der Puls schwach, Athem sehr oberflächlich, Brust und Abdomen beinah unbeweglich. Die Pat. bekam vermittelst der Magenpumpe ein Brechmittel von Senf und Wasser, ein Klystier von starkem Kaffee und wurde durch häufiges Schütteln wach gehalten; ausserdem Klystiere von Terpenthin- und Castoröl, Senfpflaster auf das Epigastrium und 10 Gran Belladonnatinctur alle halbe Stunde. Nach Verlauf von 4 Tagen war die Kranke ebenfalls wiederhergestellt.

In den Badischen ärztlichen Mittheilungen bespricht Sulzmann einen Fall von acuter Vergiftung durch Mohnköpfe, wo eine Frau ihren 1¼jährigen Knaben, um ihn einzuschläfern, ein Absud von Mohnköpfen reichte. Nach einiger Zeit wurde das Kind mit blaurothem, aufgetriebenem Gesicht und mühsamem, schnarchendem, röchelndem Athem gefunden. Bei Sulzmann's Ankunft (5 Stunden nach der Vergiftung) lag der Knabe in vollständiger Narkose und Coma, mit kaltem Schweisse bedeckt, mit verengerten und unbeweglichen Pupillen und klopfenden Arterien am Halse und Kopfe. Essigwaschungen und Begiessungen des Kopfes und Rückgrats mit kaltem Wasser wurden vorgenommen, später schwarzer starker Kaffee per anum und per os gegeben. Am anderen Tage erfolgte die Genesung.

Dass die Anwendung *subcutaner Morphiumjectionen* in einzelnen Fällen trotz richtiger Dosirung des Mittels zu sehr gefährlich aussehenden Erscheinungen Anlass geben kann, ist schon in früheren Jahren beobachtet und fragt es sich dabei, ob es sich hier um sog. Idiosynkrasie oder vielleicht um zufälliges Hineingerathen der injicirten Lösung in eine Hautvene handle. F. Woodhouse Braine (Med. Times. Jan. 4. p. 8) berichtet aufs Neue einen solchen Fall, wo einer Patientin am linken Arme eine Injection von ⅓ Gr. Morphium dicht über der Insertionsstelle des M. deltoides gemacht wurde und dieselbe danach sofort Brustbeklemmung, Athemnoth, grosse Angst, Blässe von Gesicht und Lippen, unregelmässigen Puls, Krampf der Gesichtsmuskeln bekam und wie todt hinfiel. Unter der Anwendung der gewöhnlichen Belebungsmittel und künstlicher Respiration kehrten in 3 Minuten schwache Lebenszeichen wieder und erfolgte Rückkehr zum Bewusstsein, doch blieb noch einige Minuten ein Gefühl von Unwohlsein und Taubheit der Finger mit Eingekniffensein der beiden Daumen bestehen. Erbrechen erfolgte nicht.

Chronische Opiumvergiftung. — Dass das *Opiumessen* in neuerer Zeit in England sehr um sich greift, ist eine Thatsache, welche besondes durch Mittheilungen von Hawkins (Pharm. Journ. Febr. p. 396) constatirt wird. Hiernach wird die Hälfte des nach England eingeführten Opiums in Lincolnshire und Norfolk consumirt, wo z. B ein Apotheker in Lynn jährlich 200 Pfund Opium, ein andrer 140 Pfund, abgesehen von dem öffentlichen Verkaufe von 5—6 Gallonen Godfrey's Elixir, verkauft und wo manche Personen täglich ½ Drachme, andere sogar 3mal täglich 1½ Unzen Laudanum consumiren. In Leicestershire ist der Opiumgenuss schon seit 12 Jahren im Schwunge, hat aber sehr zugenommen; die Bewohner sehen kläglich, schwach und im Gesichte braungelb aus und die Kindersterblichkeit ist eine ungeheure. Die Ursache zur Opiophagie sollen entweder Nahrungsmangel oder schmerzhafte Leiden, besonders Rheuma, geben. Interessante Fälle erzählt Fleming (Brit. med. journ. Febr. 15.) in einem klinischen Vortrage über die Behandlung der traurigen Gewohnheit, wo er z. B. einer Dame gedenkt, die 3 Wochen lang starke Opiate gegen Diarrhoe

gebrauchte und danach Verdauungsstörungen, Nausea, Erbrechen, lancinirende Schmerzen im Abdomen, ausserordentliche Unruhe, Irritabilität, Angst, häufige und erschöpfende Schweisse, Dysurie bekam, welche Erscheinungen erst nach Aussetzen des Opiums cessirten; ferner eines Arztes, der 47 Jahre lang seit seinem 20. Lebensjahre täglich etwa 1 Unze wegen asthmatischer Beschwerde nimmt, übrigens den Genuss bisweilen Monate und selbst ein Jahr lang aussetzt oder auf 2—3 Dr. beschränkt, dabei bis auf Neigung zu Obstipation sich wohl fühlt und eine beschwerliche geburtshilfliche Praxis versieht. Als erste Symptome der schädlichen Folgen der Opiophagie, die namentlich bei Steigerung der Dosen oder dem gleichzeitigem Gebrauche alkoholischer Stimulantien auftreten, wird die missvergnügte, launische Stimmung des Patienten bezeichnet, der dann später die bekannten Erscheinungen folgen, die in ihrer höchsten Entwicklungsstufe selten in England zur Beobachtung kommen. Schliessliches Auftreten von Epilepsie und Tod sah F. bei einer Dame, die täglich bis etwa 1 Unze Morphium (!) Jahre lang genommen haben soll. Fleming's Verfahren wider Opiophagie gründet sich darauf, dass die plötzliche Entwöhnung vom Opiumgenuss weit wirksamer ist als die allmälige Entziehung, dass die unmittelbare Wirkung der Suspension durch grosse Gaben Phosphorsäure und Lupulin ausgeglichen wird und in späteren Stadien Zink, Eisen und Chinin in grossen Dosen die normale Gesundheit am besten wiederherstellen. Gegen die allmälige Verringerung der Dosis spricht sich F. aus dem Grunde aus, weil die Reactionserscheinungen, die das Entziehen bedingt, bei jeder Verringerung aufs Neue auftreten, und weil dadurch leichter ein Rückfall in das Laster bedingt wird. Die fraglichen Reactionserscheinungen bestehen in geistiger Depression, Schlaflosigkeit, grosser Irritabilität, Schmerzen in verschiedenen Körpertheilen, besonders im Magen und den Eingeweiden, starker Pulsfrequenz (bis 120 Schläge), Zungenbeleg, Appetitverlust, Durst, Diarrhoe und Schweissen, die bisweilen so excessiv sind, dass das Bettzeug mehrmals täglich gewechselt werden muss, endlich in vermehrter Urinsecretion und Drang zum Uriniren und halten in schlimmen Fällen bis zu 8, meist 3—5 Tage an, wo sie dann ausserordentlichem somatischen und psychischen Wohlbefinden Platz machen. Die zur Erleichterung und Abkürzung dieses Reactionsstadiums von F. gebrauchte Mixtur besteht aus 10 Dr. Acid. phosphor. dilut. und 30 Dr. Tincturae lupulinae, wovon alle 4 Stunden (1 St. vor Einnahme von Speisen) 2 Drachmen zu nehmen sind; Hopfentinctur schien unter allen bitteren Mitteln am meisten zu leisten. Wird durch Insomnie die Schwäche zu gross, so kann man Tinct. Cannabis ind. (zu 30—60 Tropfen mit 1 Dr. Aether und $^{1}/_{8}$ Unze Aq. Sambuci) Abends mit Erfolg verwerthen. Zur Diät wird anfangs Milch und Beaf-tea, alle 4 Stunden, später leicht verdauliche Kost gereicht, als Getränk Carrara-Wasser oder Wasser ad libitum, nur bei sehr bedeutender Schwäche gestattet man etwas Portwein oder Brandy. Waschungen mit Wasser und ein wenig Königswasser

und Wechsel der Kleidung empfehlen sich gegen die Schweisse. Zink und Eisen müssen neben roborirender Diät mindestens 1 Monat gereicht werden, die F. in der Weise abwechseln lässt, dass die Patienten an dem ersten Tage Morgens und Abends 1 Pille aus 2 Gran Zinc. valerian., 1 Gr. Chininsulfat und Extr. Lupuli q. s., am zweiten 1 Theelöffel einer Mischung von Syr. Ferri phosphor. (14 Dr.) und Acid. phosphor. dilut. (6 Dr.) in einem Weinglas voll Wasser gleich nach dem Mittags- und Abendessen gebrauchen. Von mitgetheilten Fällen, welche die Wirksamkeit dieser Behandlungsweise documentiren, ist der eine ausgezeichnet durch den Umstand, dass der betreffende Kranke, der wegen Schmerzen am Pericranium syphilitischen oder rheumatischen Ursprungs zu der Leidenschaft gekommen war, eine Zeit lang täglich 20 Gr. Morphium verbunden mit ebensoviel Extr. Hyoscyami nahm, wodurch dann alsbald völlige Sprachlosigkeit, Nebelsehen, zeitweilige Parese der oberen Extremität und Incontinentia urinae, dagegen kein Verlust des Appetits auftrat, der sich erst verlor, sobald Patient Laudanum und Brandy zu nehmen begann.

Opiumalkaloide in physiologischer und therapeutischer Beziehung. — Thebaïn, Papaverin und Porphyroxin bilden den Gegenstand einer von Woldemar Baxt (N. Jahrb. f. Pharmac. XXIX, 2, Febr. p. 103) vorzugsweise an Fröschen ausgeführten Versuchsreihe mit Opiumalkaloiden. Einem mittelgrossen Frosche injicirte er mittelst einer Spritze ungefähr 3/4 Mgr. in Wasser, mit geringem Zusatz von Salzsäure gelöstes *Thebain*, wonach der Frosch sofort sehr aufgeregt erschien, heftige Sprünge machte, was circa 1/2—1 Min. anhielt, hierauf wieder ruhig und nach 3—6 Minuten comatös wurde. In diesem comatösen Zustande blieb er fast 12—18 Min., reagirte in dieser Zeit auf schwache Reize gar nicht, auf stärkere traten jedoch heftige, aber einfache Zuckungen ein. Dann erschienen alle bei einer Strychninvergiftung vorhandenen Symptome, so dass die leiseste Berührung heftige tetanische Contractionen hervorrief. Bei öfteren Wiederholungen solcher Reizungen verwandelte sich der Tetanus in eine einfache Zuckung, die 2—4 Minuten anhielt und durch spontane tetanische Krämpfe von ziemlich langer Dauer mit sehr kurzen Pausen ersetzt wurde, wobei die extreme Erregbarkeit fortdauerte. Dieser Zustand währte 1—2 Stunden; nach 3—4 Std. war der Tetanus vollständig geschwunden, und nach 5—8 Std. nahm auch die Erregbarkeit ein Ende. Die nämlichen Erscheinungen zeigten sich in derselben Reihenfolge bei Thieren, welche am andern Tage derselben Wirkung ausgesetzt waren, bei täglicher Wiederholung oft 3—4mal. Die 3—fache Dosis Thebain bedingt bei einem Frosche dieselbe Symptomenreihe, aber in viel rascherer Aufeinanderfolge. Nach 3—6 Minuten schon erzeugt die schwächste Berührung tetanische Krämpfe, die bald spontan werden, 2—6 Std. anhalten, bis der Tod eintritt. Bei Eröffnung der Brusthöhle sieht man das Herz oft noch stundenlang fortpulsiren. Todtenstarre zeigt sich sehr bald wie nach Strychninvergiftung. 6—7 Mgr. Kaninchen subcu-

tan injicirt, riefen schon nach 15—25 Min. heftige, 12—20 Min. anhaltenden Tetanus hervor, worauf der Tod in der Mehrzahl der Fälle eintrat. Meerschweinchen bedürfen derselben Dosis, um die gleichen Erscheinungen hervorzubringen, die Aufgeregtheit hält bei ihnen noch tagelang an. Bei einem Meerschweinchen, welchem im Laufe von 3 Wochen öfters Thebain injicirt wurde, zeigten sich alsbald grosse Quaddeln um die Stichstelle unter der Hant, die sich später in eine mit Schorf bedeckte Wunde verwandelten. Trotz einmaliger $^1/_2$stündlicher tetanischer Krämpfe trat Genesung ein. Die Pupille verkleinert sich durch Thebainvergiftung bei Fröschen nach 10 Min., vergrössert sich indess 5 Min. später wieder, um nach 1—2 Std. sich wesentlich zu verkleinern. Die Frequenz des Herzschlages nimmt stets zu. Die Wirkung des *Papaverins* ist vorzüglich eine einschläfernde. 1 Mgr. in Wasser mit Zusatz von Salzsäure gelöst, versetzt einen Frosch nach 1 Min. in Schlaf, der nach 5 Min. so tief wird, dass man ihn hin und her bewegen kann, ohne ihn dadurch zu erwecken; Athmung, Herzschlag und das ganze Aussehen des Thieres scheinen durchaus normal. Noch am 2ten und 3ten Tage sind die Frösche schläfrig. Fröschen, die mit Strychnin und Thebain vergiftet waren, wurde vor dem Tetanus Papaverin injicirt, worauf er nur sehr schwach oder gar nicht erschien und höchstens 10 Min. dauerte. Bei von heftigstem Tetanus befallenen Fröschen sah Baxt nach Injection von Papaverin die Tetanuserscheinungen sich verringern und bald ganz verschwinden. Bei Kaninchen und Meerschweinchen beobachtete Verf. nach viel stärkerer Dosis dieselbe einschläfernde Wirkung. Das *Porphyroxin* steht zwischen Thebain und Papaverin. Zu 1—1$^1/_2$ Mgr. wirkt es vorherrschend narkotisch. Nach dem Erwachen zeigt sich jedoch eine grössere Aufregung als beim letzteren, die oft tagelang dauert. Bei 3—6mal so grosser Dosis treten ähnliche Erscheinungen wie beim Thebain ein, nur ist der Tetanus schwächer.

Papaverin. — Die Arbeit von Baxt hat Leidesdorf (Wochenbl. d. Wien. Aerzte. 14. p. 115) zur Prüfung des *Papaverins* als schlafmachendes Mittel bei Geisteskranken Anlass gegeben. Seine Versuche wurden besonders mit salzsaurem Papaverin gemacht, und zwar mit einer Lösung von 6 Gran auf 60 Tropfen Wasser (in einer Eprouve aufbewahrt, die sich wieder ausscheidenden Krystalle lösen sich beim Erwärmen auf). Gabe innerlich $^1/_2$—1 Gran, subcutan $^3/_5$—1 Gran = 3—5 Tropfen. Das salzsaure Papaverin eignet sich zum inneren Gebrauche, sowie zu subcutanen Injectionen gleich gut. Das phosphorsaure Papaverin eignet sich in gleicher Gabe nur zum inneren Gebrauch. Subcutan kann es nicht injicirt werden, weil es ausgebreitete Entzündung und Zerstörung des Unterhautzellgewebes um die Einstichstelle hervorbringt. Das Mittel hat die Eigenthümlichkeit, dass die schlafmachende Wirkung erst nach 5—7 Stunden eintritt, daher dasselbe in der Mittagszeit gereicht werden muss, wenn die Wirkung für die Nacht eintreten soll. Die Wirkungsweise des Papaverins bezeichnet Leidesdorf folgendermassen: 1. Das Papaverin ist ein

schlafmachendes, narkotisches Mittel, und 2. wegen der dabei eintretenden Muskelrelaxation zum Gebrauch bei tobsüchtigen, aufgeregten Kranken geeignet. 3. Es bewirkt Pulsherabsetzung nicht nur bei aufgeregten, sondern auch bei melancholischen Kranken, und zwar von 100 bis 76, selbst bis 64. 4. Die Wirkung tritt erst nach 3—7 Stunden ein und dauert 24—48 Stunden; am 3. oder 4. Tag muss das Mittel wiederholt werden. 5. Eine Angewöhnung, Abstumpfung der Wirksamkeit nach längerem Gebrauch tritt nicht ein. In einem Falle wurde das Mittel 4 Monate gebraucht, ohne eine Aenderung seiner Einwirkung zu zeigen. 6. Es äussert keine unangenehmen Nebenwirkungen, weder innerlich genommen, noch injicirt. 7. Die Zunahme der Kranken in somatischer Sphäre tritt in Folge der eintretenden Beruhigung ein. 8. Es erscheint nur als palliatives Mittel; der Verlauf der der Geistesstörung zu Grunde liegenden Gehirnaffection wird nicht beeinflusst. 9. Im Vergleich zum Narceïn zeigt es sich in seiner Wirkung constanter und sicherer, und ist im Preise im Verhältniss von 1 zu 6 billiger. 10. Es äussert keine styptische Wirkung, scheint sogar die stockende Defäcation zu erleichtern.

Hiermit stehen jedoch in Widerspruche Angaben von Schroff (dessen Pharmacologie p. 497), der Papaverin bei Fröschen niemals die Reflexerregbarkeit herabsetzend fand, und von K. B. Hofmann (Wien. med. Wchschr. 58. 59), der salzsaures Papaverin zu 0,42 Grm. (1mal in 3 Dosen, 1mal auf einmal) nahm und danach bei sich weder Schlaf noch Muskelerschlaffung eintreten sah. Stuhlverstopfung bewirkte das Mittel bei ihm nicht und überhaupt mit Ausnahme einer sehr unbedeutenden Beschleunigung des Pulses (um 4 Schläge in der Minute), der eine noch unbedeutendere Retardation (um 2 Schläge) folgte, keinen physiologischen Effect.

Thebaïn. — Ueber die Wirkung dieses Alkaloids erfahren wir Genaueres durch eine aus dem Falck'schen pharmacologischen Institute zu Marburg hervorgegangene, auch die früheren Versuche kritisch erörternde monographische Arbeit von F. W. Müller (Lit. Verz. No. 85). Müller studirte die Wirkung des Thebaïnum muriaticum in wässriger Lösung an Fröschen, Tauben, Kaninchen und Hunden und fand bei einem mittelgrossen Hunde 0,1 Grm. subcutan nicht tödtlich, wohl aber bei Injection in die Jugularis nach 17 Min.; bei Kaninchen äusserten 0,005 Grm. subcutan keinen Effect und bei Injection in die Drosselader Tetanus ohne tödtlichen Ausgang, subcutane Application von 0,1—0,2 Grm. führten den Tod in 21—8—6 Min. herbei. Bei Tauben wirkte subcutan 0,01 Grm. nicht, 0,04 bedingten 6 Min. lang währende Convulsionen, 0,05—0,1 Krämpfe in 11—4—7 Min., wonach Müller eine grössere Resistenz der Tauben gegen Thebaïn folgert. An der Applicationsstelle des Giftes waren makroskopisch Alterationen nicht wahrnehmbar; von Obductionsbefunden wird der rasche Eintritt der Todtenstarre, die Abwesenheit von Ekchymosen, Injection der Hirnhäute bei normaler Blutfülle des Gehirns und des Rücken-

marks, starker Blutreichthum von Leber, Milz, Nieren und Lungen, schwache Injection der Trachea und einzelner Stellen des Darmcanals; starke Injection der Art. coronariae und Anfüllung des Herzens mit dunklem bald flüssigen, bald geronnenen Blute, schliesslich starke Gefässramificationen an Magen und Harnblase verzeichnet. In Hinsicht der Erscheinnngen bei Lebzeiten zeigen sich bei Hunden und Kaninchen in wenigen Minuten eintretender Tetanus, dem bei den Kaninchen Unruhe voraufging, mit nachfolgender Paralyse, bei Tauben in tödtlichen Fällen zunächst als Zittern am ganzen Körper, dann als starker tetanischer Anfall, dem einzelne Stosskrämpfe und paralytische Erschlaffung folgte, in den glücklich verlaufenen Fällen Brechbewegungen und allgemeinen Tetanus oder nur partielle tonische Krämpfe. Frösche bekamen bei subcutaner Application nicht näher bestimmter sehr kleiner Dosen spätestens nach 3 Minuten, bei Application auf das blossgelegte Herz nach 11 Minuten tetanische, kurz dauernde, aber schnell sich wiederholende Anfälle mit allmäliger Erschlaffung, später übergehend in zuckende Bewegung einzelner Muskelgruppen und Tod bei langer Fortdauer der Herzcontractionen. An ausgeschnittenen Froschherzen beobachtete Müller, dass unter gleichen Verhältnissen in einer schwachen Thebaïnlösung die Herzcontractionen rascher an Zahl abnahmen und früher cessirten als in destillirtem Wasser. Die Frage, ob Morphium und Thebaïn als Antagonisten anzusehen sind, hat Müller durch Thierversuche negativ beantwortet, indem er bei einem Kaninchen auf subcutane Einspritzung eines Gemisches wässriger Solutionen von je 0,1 Grm. salzsauren Morphiums und Thebaïns den Tod in 7 Minuten unter den Erscheinungen der Thebaïnvergiftung erfolgen sah, und da auch bei einem andern, das durch 0,1 Grm. Morph. hydrochloratum Pupillenverengerung und Narkose zeigte, nach weiterer Einspritzung von 0,05 Grm. Thebaïn mur. in 3½ Min. Tetanus und in 24 Min. Tod erfolgte.

Codeïn. — J. Wachs (Literaturverz. No. 86) hat unter Falck eine grössere Anzahl (33) Versuche über die Wirkung des salzsauren Codeïns auf Frösche, Kaninchen, Tauben, Hunde und Katzen angestellt, wobei meistens subcutane Application des Giftes stattfand. Auf alle diese Thiere wirkte das Codeïn tödtlich, doch nicht gleich stark giftig; so schienen Frösche resistenter dagegen zu sein als Tauben und Kaninchen, indem 0,05 Grm. Tauben in 24 Min., Kaninchen in 29—36 Min., und einen Frosch erst in 24 Stunden tödteten, während Tauben minder resistent als die zu den Versuchen benutzten Säugethiere erschienen, insofern der Tod nach 0,1 Grm. bei Hund und Hündin von 1¼ Pfund Schwere in 45 resp. 164, bei einer Katze in 46, bei Kaninchen von $1^{3}/_{7}$ bis $2^{1}/_{8}$ Pfund in 21—38 Min., bei einer Taube in 18 Min. erfolgte. Directe Injection in das Blut von 0,4 Grm. tödtete einen durch subcutane Injection derselben Dosis nur erkrankten Hund in 9½ Min. Bei Hunden waren 0,125—0,25—0,4 Grm. nicht tödtlich, dagegen 0,5 (in 55 Min.), bei Tauben und Kaninchen war die niedrigste tödt-

liche Gabe 0,05 (bei Tauben 0,01—0,025 nicht tödtlich). Bei Fröschen fand die Absorption des Giftes vom Unterhautbindegewebe viel besser als von der Mundhöhle aus statt, von welcher letzteren Applicationsstelle aus 0,005 Grm. nur einige Störungen der Motilität und Locomotion bedingten. — In Hinsicht auf den Sectionsbefund mit Codeïn muriat. vergifteter Thiere gibt Wachs an, dass an der Applicationsstelle keine andere Alteration sich fand, als durch die theilweise nicht resorbirte Injectionsmasse ihre Erklärung fand. Die Todtenstarre trat bei den Kaninchen in 7—32 Min., bei einem 10 Pfund schweren Hunde in 79 Min ein, bei ersteren, wie es scheint, in umgekehrtem Verhältnisse zu den angewendeten Vergiftungsdosen. Hyperämie, zum Theil sehr starke, fand sich an den Hirnhäuten der meisten von Wachs vergifteten Tauben, Kaninchen, Hunde und Katzen, bei den Hunden ausserdem meist viel Flüssigkeit in den Hirnhöhlen, während die Hirne der Versuchsthiere ziemlich frei von Hyperämie und stets frei von Hämorrhagie waren. Die Kranzgefässe des Herzens waren bei den vergifteten Säugethieren wie die Herzen von schwarzrothem Blute in allen Höhlen ausgedehnt, das Blut bald flüssig, bald geronnen. Die Lungen waren überwiegend blutreich, nie anämisch, ebenso Leber, Milz und Nieren, während der Tractus (das Gift war subcutan injicirt), Harnblase und Pankreas, sowie Muskeln und Haut mehr anämisch waren; die Gallenblase strotzend gefüllt. — Ueber die Vergiftungserscheinungen bei Thieren gibt Wachs Folgendes an: Bei Fröschen nach 0,01—0,05 Grm. subcutan zuerst Aenderungen in der Haltung des Frosches, bedingt durch Innervationsstörung in den Adductoren, Unlust zu Bewegungen, dann Streckkrampf, wobei die Respiration unterdrückt, der Kreislauf gestört und die Augäpfel contrahirt sind, anfallsweise auftretend und anfangs bei gesteigerter Sensibilität durch die kleinsten Reize ausgelöst, später, zugleich mit Abnahme der Sensibilität in Zuckungen übergehend, endlich Lähmung und Tod, wobei das Herz noch einige Zeit fortschlägt. Bei Tauben riefen 0,010—0,025 Grm. keine Convulsionen, sondern nur zeitweilig frequenteres Athmen, Brechanstrengungen, Schläfrigkeit hervor; tödtliche Mengen dagegen zuerst Unruhe, Unlust zum Stehen oder Gehen, zunehmendes Zittern, Rückwärtsgehen, Bewegung im Kreise, Brechneigung, Entleerung von Fäces, Respirationsstörung mit öfterem Oeffnen des Schnabels, Krämpfe einzelner Muskeln und Muskelgruppen, hierauf Convulsionen, die seltener tonisch, meist klonisch waren, sich häufiger wiederholten, sei es spontan, sei es durch äussere Reize bedingt, mit Dyspnoe oder Athemstillstand verbunden, später einem adynamischen Zustande und Zuckungen einzelner Muskeln und raschem Tode Platz machend. Bei Kaninchen constatirte Wachs Senken des Kopfes, zunehmendes Zittern, plötzliches Zusammenschrecken, Dehnen und Strecken, spasmodische Zuckungen von Augäpfeln und Lippen, selten masticatorischen Krampf, sowie Rückwärtsgehen und Ausschreiten im Kreise, Schwäche in den Beinen, Unruhe, frequentere Respiration, Prominenz der Bulbi als Prodromi der Convulsionen, die

mit einem starken Anfalle von Opisthotonos mit Unterdrückung der Respiration begannen, nach welchem bisweilen bei den grössten Dosen starke Erschlaffung und Tod eintrat, meist indess weitere Anfälle und namentlich auch klonische Krämpfe (Schwimm- oder Trottbewegungen, Stosskrämpfe, Zitterkrämpfe), die nachher Adynamie und Scheintod, endlich wirklichem Tod Platz machten. Ganz ähnlich verhalten sich die Erscheinungen bei Hunden, wo sich ebenfalls die Analogie mit der Wirkung des Pikrotoxins nicht verkennen lässt. — Bezüglich der Wirkung des Codeïns auf die Temperatur gibt Wachs an, dass bei Kaninchen ein constanter Einfluss nicht stattfindet, während bei Hunden, trotz gleichzeitiger grosser Respirationsfrequenz, constant Sinken, selbst bis um 3°, eintrat.

Morphium. — Ueber das essigsaure Morphium hat Gscheidlen z. Th. selbstständig, z. Th. unter dem verstorbenen Prof. Bezold physiologische Versuche in grösserer Zahl unternommen, die in dem dritten Hefte der Würzburger physiologischen Untersuchungen veröffentlicht werden. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe der Schlusssätze:

1) Das Morphium wirkt in geringen Dosen erregbarkeitserhöhend auf die muskulomotorischen Nerven des Frosches, in grösseren Dosen erregbarkeitsvermindernd.

2) Das essigsaure Morphium erhöht anfangs die Erregbarkeit der sensiblen Nerven des Frosches.

3) Es wirkt zuerst reizend, dann vernichtend auf alle nervösen Apparate, die den Kreislauf beeinflussen.

4) Es setzt die Thätigkeit des in der Medulla oblongata gelegenen Centralorgans für die Athmungen herab.

5) Es erhöht im Anfange die Temperatur des Körpers, in toxischen Dosen setzt es dieselbe sofort herab.

6) Es lässt die Substanz der quergestreiften Muskelfasern unverändert.

20. Rhamneae.

Björnström (Ups. Läk. Förhandl. III, 3. 295) hat die von Piltz dargestellte Frangulasäure und Extracte der Faulbaumrinde bei Obstipation versucht und bei gelinderen Fällen die Säure zu 8—10 Gran, das Extr. spirit. zu ½ und das Extr. aquosum zu 1 Drachme wirksam gefunden, während hartnäckige Fälle oft die doppelte Dosis erfordern. Bei der Säure, welche in Pillenform dargereicht wurde, kam es stets zu mehr oder minder heftigen Kolik- und 8—10 Stunden anhaltenden Leibschmerzen, auch die in Latwergenform gereichten Extracte bedingten meist Kolik von kürzerer Dauer vor der Defäcation. Björnström glaubt dem Decoctum Frangulae als milder und billiger den Vorzug geben zu müssen und die Extracte als Corrigens bei Eisenpräparaten, wo man Obstipation fürchtet, verwenden zu können. Es stimmen diese Versuche nicht ganz zu den Angaben von Kubly, wonach erheb-

liche Leibschmerzen nach dem wirksamen Princip der Faulbaumrinde, das Wiggers mit dem Namen Frangulasäure bezeichnet hat, nicht vorkommen sollen.

21. Leguminosae.

Cytisus Laburnum. — Eine Intoxication mit Cytisus Laburnum wird in dem Pharm. Journ. Febr. p. 395 besprochen, wo ein Kind mit den Zähnen etwas von der Rinde der Goldregenzweige genagt hatte und davon nach ungefähr 8 Stunden unter allen das fragliche Gift bedingenden Symptomen starb.

Ein uns von Dr. Rouge (Revue méd. Tome I. 15. Febr. p. 191) erzählter Vergiftungsfall ist hauptsächlich deshalb von Interesse, weil er nicht die Früchte, sondern die Blüthen von Cytisus Laburnum betrifft. Rouge berichtet uns darüber Folgendes: Die Köchin in einer Anstalt zu Lausanne war damit beauftragt, Küchelchen mit Acaciablüthen (Robinia pseudoacacia) anzufertigen. Ohne auf die gelbe Farbe der Goldregenblüthen zu sehen, verwechselte sie dieselben mit Acaciablüthen und benutzte sie als solche. Von 14 Personen beiderlei Geschlechts, die alle gleich viel von dem fraglichen Gebäck gegessen hatten, wurde nur die älteste nicht krank, sondern verbrachte bloss eine etwas unruhige Nacht. Bei den 13 andern Tischgenossen stellte sich 1-, 2-, 3- oder selbst 8mal wiederkehrendes Unwohlsein ein. Die ersten Symptome zeigten sich nach Verlauf einer Viertelstunde bis $2^1/_2$ Stunde bei 12 derselben und erst nach 6 Stunden bei einen mit Rheumatismus Behafteten. In 3 Fällen verursachte die Cytisusblüthe eine leichte Erregtheit, welche sich durch Heiterkeit nach der Mahlzeit äusserte. Alle fühlten eine allgemeine Unbehaglichkeit, Schwindel, Widerwillen gegen Speisen und Ekel: bloss bei 2 trat kein Erbrechen ein und 2 nur hatten Diarrhoe; die meisten litten an kalten Schweissen und einer grossen Schwäche in den Beinen, bei Allen, mit Ausnahme eines Einzigen, fand sich unruhiger Schlaf, selbst Schlaflosigkeit. In 3 Fällen zeigten sich Hallucinationen, bei einer der Kranken waren sie sogar von Delirien begleitet. Aerztliche Behandlung hatte nicht stattgefunden.

22. Cucurbitaceae.

Colocynthis officinalis Schrad. — Chase Meymott Tidy (The Lancet. Apr. 1.) wurde durch den Umstand, dass er in dem Mageninhalte einer jungen Frau, die wegen Amenorrhoe eine sicher nicht 3 Drachmen übersteigende Menge Coloquintenpulver genommen hatte und etwa 24 Stunden hernach in Folge von Erbrechen und intensivem Purgiren zu Grunde gegangen war, weder mikroskopisch noch chemisch den Nachweis der Vergiftung führen konnte, zu Versuchen an Hunden veranlasst, welche ihm zeigten, dass die niedrigste tödtliche Dosis für diese Thiere in $3^1/_2$ Drachmen der pulverisirten Coloquinten besteht, die in 18--22—36 Stunden

meist tödtlich wirken, und dass je früher der Tod erfolgt, um so viel mehr Wahrscheinlichkeit für die Wiederauffindung im Mageninhalt sich ergibt. Grössere Dosen (6 Dr. bis 1 Unze) tödten Hunde rascher, nämlich in 5—9 Stunden, doch gibt es Thiere, welche nach 6 Drachmen sich wieder erholen. Die constanten Symptome der Vergiftung sind Erbrechen und Purgiren, wobei die Stühle oft blutig sind, Contraction der Pupille und Schwäche; Convulsionen fehlen stets. In den diarrhoischen Entleerungen lässt sich das Gift immer nachweisen. Tidy sah bei der Section der Hunde in einzelnen Fällen auffallende abnorme Blässe der Magen- und Darmschleimhaut, die auch bei der Vergifteten constatirt war; doch fand sich stets der Mastdarm entzündet und häufiger auch der ganze Tractus, selbst mit ausgedehnter Geschwürsbildung im Magen. Als die Grenzen der Nachweisbarkeit des Bitterstoffes der Coloquinten bezeichnet Tidy 1 Gran Coloquintenpulver in 6 Unzen Flüssigkeit.

Elaterium officinale Nees. — J. A. G. Craig (Amer. Journ. of Pharm. July. p. 373) sah bei einer 70jährigen hydropischen Dame nach 2/5 Gran Elaterium derartiges alle 5—10 Minuten sich wiederholendes Purgiren eintreten, dass es trotz Anwendung von Opium und Bleiacetat nicht gestillt werden konnte und Collapsus und Tod zur Folge hatte, zu dessen Eintreten zweifelsohne der schwächliche Zustand der Patientin am meisten beitrug.

23. Sumachineae.

Die bekanntlich nicht seltenen, aber von Einzelnen in Zweifel gezogenen Fälle von *Hautaffection durch Contact mit Rhus toxicodendron* werden durch Sanders (Edinb. med. Journ. Febr. 714) um einen neuen vermehrt, der insofern von Interesse ist, als das Land der Beobachtung, Schottland, bis jetzt kein Contingent zu dieser Intoxication gestellt hat und als sich ein Grund für die Erkrankung des betreffenden Patienten und das Freibleiben anderer Personen, welche gleichzeitig mit ihm Rhus Toxicodendron für eine homöopathische Apotheke gesammelt hatten, darin fand, dass er allein, statt die ganze Pflanze auszuziehen, die jungen Triebe abbrach und so mit dem weissen Milchsafte, der, an der Luft schwarz werdend, an den Händen und Handgelenken so fest in Form schwarzer Krusten haftete, dass er nur schwierig mitsammt der Epidermis abgekratzt werden konnte, in directe Berührung kam.

Die Affection begann am 4. Tage nach der Beschäftigung mit der Bildung von 2 Blasen am rechten Handgelenk, deren Spitze von dem erhärteten Safte schwarz gefärbt war und um welche herum die Haut geröthet, aber nicht schmerzhaft erschien; 4 Tage später trat dieselbe Veränderung am linken Handgelenk auf, zugleich Ausdehnung der Röthe auf die Vorderarme, welche nach weiteren 6—7 Tagen stark anschwollen und steif und schmerzhaft wurden. Bei der Untersuchung am 17. Tage nach der Berührung fand S. die rothe Fläche mit kleinen stecknadelgrossen, dicht zusammen-

sitzenden Blasen, Ekzembläschen ähnlich, besetzt, auch das Gesicht und insonderheit die Augenlider geschwollen, aber nicht erythematös, Penis und Scrotum geröthet, erythematös und schmerzhaft, ebenso die Haut der Innenfläche beider Schenkel an einzelnen Stellen geröthet und etwas erhöht. Die entzündeten Hautparthien waren schmerzhaft; es bestand in ihnen meist ein stechendes Gefühl wie bei Urtication, Nachts in der Bettwärme exacerbirend, doch nur an den Vorderarmen von Heftigkeit. Das Allgemeinbefinden war gut, etwas Verstopfung abgerechnet, der Puls normal. Von den Vorderarmen dehnte sich die Affection zunächst auf die Oberarme und von den Schenkeln zu den Knieen aus, einzelne Flecken erschienen auch an den Pubes und setzten sich auf das Abdomen bis zur Regio hypochondriaca fort, während die oberen Parthien abschwollen. Neben grösseren, scarlatinaähnlichen Flecken am Abdomen fanden sich in Umfange dieser auch kleinere, masernähnliche. Nachdem das Exanthem mit Ausnahme des Sternums fast die ganze Körperfläche überzogen, nahm es in 17 Tagen ab und stellte sich schwache Desquamation ein; doch trat nach der am 24. Tage erfolgten Entlassung des Patienten am Rumpfe ein Recidiv von jedoch nur geringer Dauer auf. Die Behandlung bestand in kühlenden und schmerzstillenden Waschungen und leichten kühlenden Purganzen und Diaphoretica.

Sanders glaubt in Bezug auf die Entstehung der Hautaffection sich dahin aussprechen zu müssen, dass sie hauptsächlich die Folge localer Wirkung des Giftes sei, das durch die mit demselben in Contact gewesenen Hände zunächst den am häufigsten der Berührung ausgesetzten Theilen zugeführt werde, weshalb es auch an Gesicht, Penis und Scrotum nächst den Händen zuerst die Hautaffection bedinge, dass aber die Ausdehnung auf den Rumpf sich nur durch Absorption des Giftes erklären lasse.

Auch aus Deutschland haben wir einen neuen Fall einer 10 Tage anhaltenden Hautaffection durch Rh. Toxicodendron (Arch. f. Pharm. Dec. 1867), die nur die oberen Parthien des Körpers eingenommen zu haben scheint und bezüglich deren Aetiologie hervorzuheben ist, dass der Erkrankte früher sehr häufig Giftsumach schnitt, ohne dadurch afficirt zu werden, stets aber Mittags, während diesmal das Schneiden mit behandschuhten Händen Abends ausgeführt wurde.

24. Coriarieae.

Tut-Gift von Neuseeland. — Ueber dies Gift hat Th. Husemann (N. Jahrb. für Pharm. Nov. Dec. p. 257) eine längere Arbeit publicirt, worin alles auf die wenig gekannte, aber recht interessante Species von Coriaria in der Literatur vorhandene Material kritisch gesichtet wird. Nachdem zunächst die Ansicht F. v. Hochstetter's, dass Neuseeland überhaupt keine Giftpflanze besitze, durch namentliche Anführung von 13 Species und den Hinweis auf die zahlreichen Ranunculaceen, Apocyneen, Convolvuaceen und Urticeen dieses Landes als irrig zurückgewiesen, wer-

den eigne Untersuchungen über die Species, welche das Tut-Gift bilde, mitgetheilt, woraus hervorgeht, dass die Arten bei Hooker und Lindsay: C. ruscifolia, C. thymifolia, C. angustissima, C. arborea wahrscheinlich Varietäten einer in Grösse und Form der Blätter und in der Behaarung nach dem Standorte sehr variirenden und als *Coriaria ruscifolia* L. zu bezeichnenden Pflanze sind und dass diese Neuseeländische C. ruscifolia, die man meist als C. sarmentosa bei uns genannt findet, der Chilenischen Species identisch ist. Es wird betont, dass auch bei der von C. ruscifolia verschiedenen europäischen C. myrtifolia die Blätter sehr variabel sind, so dass an einzelnen Exemplaren Blätter von dem Aussehen derer von Cassia angustifolia var. Royleana, andere von demjenigen derer von Cassia obovata sich fanden. Th. Husemann macht es wahrscheinlich, dass schon von Cook die Wirkung des Tut-Giftes an einem von ihm nach Neuseeland gebrachten Schafe wahrgenommen sei und bezeichnet die jungen Schossen und die brombeerartig aussehenden Früchte als die häufigste Veranlassung von Intoxicationen, erstere für Thiere, letztere für Menschen. Von Thieren besitzen Pferde gegen das Kraut und gewisse Vögel, wie der Tui (Prosthemadera Novae Seelandiae) und der Kakapo (Strigops habropteros), eine Immunität gegen die Beeren, deren Fruchtfleisch übrigens ungiftig ist und selbst zu Limonaden verwendet zu werden scheint. Die Vergiftungen an Rindvieh, Schafen u. s. w. geben zum Theil dem Verdachte Raum, dass es sich um sog. Blähkolik oder Windsucht handelt, wie sie primär Klee bei Kühen in Europa hervorruft, zum Theil aber tragen sie das Gepräge einer narkotischen, seltener einer tetanischen Vergiftung. Bei Menschen, bei denen mehrere tödtliche Fälle von Tut-Vergiftung vorliegen, sind ebenfalls die narkotischen Erscheinungen vorwaltend, mit maniakalischen oder narkotischen Symptomen. Eine Vergleichung der Wirkung des Giftes mit derjenigen von Coriaria myrtifolia lehrt, dass auch bei dieser die narkotische Wirkung nicht fehlt und dass namentlich die Beobachtungen von vergifteten Schafheerden aus Südfrankreich den in Neuseeland gemachten durchaus analog sind. In den mit Extracten an verschiedenen Thieren unternommenen Versuchen Mayer's ist dagegen mehr das Rückenmark afficirt und ebenso treten bei den Vergiftungen beim Menschen, sei es durch Beeren, sei es durch Infusionen damit verfälschter Folia Sennae parvae, die spinalen Erscheinungen vor den narkotischen in den Hintergrund, obschon auch einzelne Male rein narkotische Vergiftung beobachtet wurde. Th. Husemann nimmt es hiernach als wahrscheinlich an, dass das von Riban in den Blättern von Coriaria myrtifolia entdeckte Coriamyrtin, welches nicht auf das Gehirn, sondern nur auf das Rückenmark wirken soll, nicht als alleiniges giftiges Princip anzusehen ist, sondern neben sich noch ein narkotisches Princip enthält, welches vielleicht in dem Europäischen Gartenstrauche weniger vertreten ist als in der Tutpflanze von Neuseeland. In welchem Verhältnisse das von dem Neuseeländischen Chemiker Skey angeblich isolirte Alkaloid *Tutuin* zum narkotischen Princip oder

zu Riban's Coriamyrtin steht, lässt sich nicht bestimmen. Den Ermittlungen von Skey verdanken wir Angaben über den Gerbsäuregehalt der Tutpflanze, die besonders gross in jungen Trieben der Pflanze ist und eine weitere Aehnlichkeit mit Coriaria myrtifolia begründet. Th. Husemann macht hierauf und auf den Umstand, dass Tannin das Coriamyrtin nicht fällt, aufmerksam, und vor der etwaigen Anwendung des Tannins als Antidot der Coriaria-Vergiftung zu warnen. Von Neuseeländischen Aerzten ist Belladonna als Antidot empfohlen, doch kann der Verf. in der Symptomatologie Nichts entdecken, was einen Antagonismus begründete.

Schliesslich wollen wir noch aus der Arbeit hervorheben, dass die detaillirtesten Angaben über das Tut-Gift, das auch als Tutu-Gift und selbst als Tupa-Kihi bezeichnet wird, von L. Landsay in Edinburgh herrühren und dass man in Neuseeland die als Coriaria *thymifolia* benannte, in Höhen von 5000 Fuss wachsende, mehr behaarte, strauchige Varietät (sog. small ground Tutu) für giftiger als die übrigen hält.

c. Gifte und Arzneimittel des Thierreiches.

1. Insecten.

Nachweis des Cantharidins. — Versuche, welche A. Husemann (N. Jahrb. d. Pharm. 30, 1) über den Werth der von Dragendorff (s. Jahresb. f. 1866 S. 451) angegebenen Methoden zur Nachweisung des Cantharidins in organischen Massen, insbesondere im Blut und in den Geweben des Körpers, ausgeführt hat, ergaben, dass dieselben zu den empfindlichsten und sichersten auf dem Gebiete der forensischen Chemie gehören. Nur erschien es dem Verfasser rathsam, in solchen Fällen, wo die das Cantharidin enthaltenden Chloroformauszüge gefärbt sind, also dasselbe nicht im reinen und gut krystallisirten Zustande zu hinterlassen versprechen, eine weitere Reinigung dadurch zu bewirken, dass man die Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge schüttelt. Diese nimmt das Cantharidin sehr leicht und vollständig auf und tritt es nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an damit geschütteltes Chloroform, das übrigens in ziemlich reichlichen und mehrfach erneuerten Mengen angewandt werden muss, nun in der Regel in völlig reinem Zustande ab. Mit dieser Modification des Dragendorff'schen Verfahrens konnte u. a. aus einem halben Pfunde Blut, dem 1 Milligr. Cantharidin in kalischer Lösung beigemengt war, anscheinend die ganze Menge in völlig weissen, feinen Nadeln wieder gewonnen werden Ebenso gelang es, aus dem Inhalt der Harnblase eines mit 20 Milligr. Cantharidin vergifteten und daran nach 10 Stunden zu Grunde gegangenen mittelgrossen Hundes, so viel von dem Gift in völlig weissen Krystallen abzuscheiden, dass diese ein Uhrgläschen mit einem Netzwerk von feinen Nadeln überzogen. —

Der zehnte Theil davon genügte, um, in Oel aufgenommen und von einem 2 Quadratcentimeter grossen Stück englischer Charpie aufgesogen, auf der Brust in 4—5 Stunden deutliche Blasenbildung hervorzurufen.

2. Schlangen.

C. R. Francis (Med. Times and Gaz. May 9. p. 504) widerlegte experimentell die in vielen naturgeschichtlichen Werken sich findende Angabe, dass das Ostindische *Ichneumon* oder der sogen. *Mungos* (Viverra Mungos Ill. Herpestes pallidus Wagn.) gegen Schlangengift unempfindlich sei. Der Biss von *Naja tripudians* tödtete das Thier jedesmal. Francis constatirt auch die giftige Wirkung des Bisses dieser Schlange auf ungiftige Reptilien, während er die Immunität der betreffenden Giftschlangenspecies gegen Verletzungen durch Individuen derselben Art bestätigt sah.

Bekanntlich sollen derartige Immunitäten auch bestimmten Völkerstämmen, insbesondere den *Aïssaouas* von Algier, die sich deshalb vielfach als Schlangenbeschwörer beschäftigen, zukommen. Dass dies nur in beschränktem Masse der Fall ist, beweist ein von Anselmier (Révue méd. T. I. 29. Fébr. p. 229) mitgetheilter Fall, wo ein solcher Schlangenbändiger eine Viper, die er zu Fontainebleau gekauft hatte, in den Mund steckte und in die Zunge gebissen wurde, wonach dann sofort ein ohnmachtähnlicher Anfall, Anschwellung von Zunge und Hals, Coma, Pupillenerweiterung folgte. Indessen wurde dieser Kranke trotz des äusserst gefährlichen Bisses in die Zunge — Ref. erinnert an den bekannten Fall des Schlangenbeschwörers Hörselmann bei Lenz — gerettet, woran vielleicht weniger die Immunität als die energische Behandlung (Scarification, Einpacken in Decken, Excitantien) Schuld war. Die Erscheinungen waren hauptsächlich diffuses fortschreitendes Oedem mit Sugillationen (Blutunterlaufungen) neben Coma, Ptyalismus und 3tägiger Anurie (Harnmangel), später brandiges Abstossen eines Theils der Zungenschleimhaut und Geschwürsbildung mit diphtheritischem Character. Anselmier hat durch seine Behandlungsmethode auch in 5 anderen Fällen, wo die Symptome ähnliche waren, stets günstigen Erfolg erzielt. Auch in Bezug auf die Schlangenbeschwörer Ostindiens, denen ebenfalls eine derartige Immunität gegen Schlangenbiss zugeschrieben wird, beweist ein Fall von Vergiftung eines solchen durch einen Naja-Biss, wo durch Anwendung von Ammoniak günstiger Ausgang erzielt zu sein scheint, mitgetheilt durch Smith in Calcutta (Brit. med. Journ. Febr. 20. p. 165), das Gegentheil.

Die im vorigen Jahresbericht (S. 554) erwähnte höchst auffallende und an sich zweifelhafte Theorie über die Todesursache des Bisses der Giftschlangen, insbesondere *Naja porphyrica*, welche Halford aufstellte, wird von dem bekannten S. Weir Mitchell (New York med. journ. Janv.) wieder über den Haufen geworfen, indem nach dem Bisse der Klapperschlange niemals sich derartige Zellen im Blute bil-

den, wie sie der Australische Professor sich eingebildet hat. Mitchell hat in seiner Arbeit eine Reihe von anderen auf das Klapperschlangengift bezüglichen Data, von denen Einigcs mitzutheilen ist: Für Tauben unter 4 Monate ist $1/4$, häufig schon $1/8$ Tropfen des Giftes tödtlich. Verschluckt wirkt auch das Klapperschlangengift nicht, weil es erstens nicht die Schleimhäute durchdringen kann (auch von der Cloake und der Bindehaut aus bleibt es bei Tauben wirkungslos) und ausserdem durch den Verdauungsprocess destruirt wird, so dass von demselben in 24 Stunden nach dem Eingeben nichts mehr im Magen- und Darminhalte sich findet. Durch seröse Häute (Peritoneum, Pericardium, Hirnhäute) geht das Gift hindurch und bedingt dabei Blutaustritt aus den Gefässen, welche Erscheinung sich auch bei Application auf blossgelegte Muskeln einstellt. Die Blutkörperchen zeigen keine Veränderung.

Von Australien aus ist durch Hood (Med. Times and Gaz. Aug. 8. p. 170) die *Carbolsäure* als Antidot der Intoxication durch Schlangenbiss unter Mittheilung zweier Fälle, von denen einer die gefährlichsten aller Australischen Schlangen, die als Tigerschlange bezeichnet ist (vielleicht eine Bungarus-Art? Ref.), betraf, innerlich und äusserlich anzuwenden, empfohlen. Auch Mitchell sah bei seinen Versuchen Verzögerung des Ausganges und Verringerung der localen Hämorrhagien, jedoch nicht bei innerlicher, sondern nur bei äusserlicher Application und glaubt nicht eine eigentliche antidotarische Wirkung, will vielmehr die Wirkung auf die Veränderungen der Circulation durch die überschüssige Säure zurückführen. Sulfite und Hyposulfite sind nach Mitchell völlig unwirksam gegen Klapperschlangenbiss, ebenso andere beim Volke gebräuchliche Antidote, von deren Unwirksamkeit sich auch in einem anderen Falle Shortt zu überzeugen Gelegenheit hatte, der zu Madras sowohl die Aristolochia indica als den Tabak u. a. ihm nach Aussetzung eines Preises von 500 Rupien behändigte angebliche Antidote gegen Schlangenbiss an Hunden, die er von Brillenschlangen beissen liess, mit negativem Erfolge versuchte (Brit. med. Journ. Jan. 11. p. 35). Smith in Madras (ibid. Febr. 22. p. 164) sieht ein solches im Ammoniak (bekanntlich auch Bestandtheil des Eau de Luce und der am Cap gebräuchlichen Crofts-Tropfen) in starken Dosen, neben einem Tourniquet, deren combinirte günstige Wirkung er in 2 Fällen beim Menschen und experimentell an Hunden beobachtete. Als auf die giftigen Schlangen selbst in kleinen Dosen tödtlich wirkend bezeichnet Smith Tabak, während Blausäure, Opium und Arsenik sie nicht afficiren soll. Tabak gehört übrigens zu den von Shortt als unwirksam anerkannten Indischen Antidoten.

Die *Galvanocaustik* als Mittel gegen Vergiftung durch Schlangenbiss lieferte ein vortreffliches Resultat in einem Falle, wo ein Pariser Maler beim Zeichnen des Kopfes einer Klapperschlange sich an dem Giftzahne verletzte, indem bei sofortiger Application einer auf galvanischem Wege glühend gemachten Platinnadel das Auftreten jeder Vergiftungserscheinung verhütet wurde, während

ein mit dem Giftzahne gereiztes Kaninchen in 1/2 Stunde unter tetanischen Krämpfen zu Grunde ging (Journ. de chim. méd. Août. p. 324).

Im Gegensatze hierzu steht einigermassen ein gleichfalls am angeführten Orte berichteter, in der nächsten Umgebung von Paris vorgekommener Fall, wo eine alte Frau nach dem Bisse einer Vipera Berus zu Grunde ging, weil die Behandlung zu spät eingeleitet wurde.

Für die Vergiftung durch Schlangenbiss scheint uns von besonderem Interesse eine Mittheilung von Cherou und Goujon (nach den Comptes rendus de l'Acad. mitgetheilt in Arch. géner. Déc. p. 759). Diese injicirten von dem fötiden röthlichen Serum, das sich bei einem von einer Viper gebissenen Kaninchen an den Bissstellen entwickelt hatte, eine Spritze voll (circa 2 Gran) einem anderen Kaninchen unter die Haut, worauf dieses nach 1 1/2 Stunden sehr kühl wurde und taumelte, dann nach 1/2 Stunde später an Convulsionen zu Grunde ging.

3. Vögel.

Die Estafette de Lausanne veröffentlicht dem Journal de Chimie méd. Tome quatrième. 5. Série. Mai p. 249 zufolge einen Fall, wo bei einem Pachter, der mit ländlichen Arbeiten beschäftigt, sich in die Hand schnitt, die Wunde gleich darauf in Contact mit *Guano* kam, wodurch eine Blutintoxication herbeigeführt wurde, die den Kranken nach Verlauf einiger Tage tödtete.

4. Säugethiere.

Milch. — Vergiftung durch *blaue Milch* beobachtete Mosler (Virch. Archiv. Bd. 43. H. 2. p. 161) 1862 in Giessen bei einer Mutter und 2 Kindern, die unmittelbar nach dem Genusse an fieberhafter Darmentzündung, womit sich starke Abgeschlagenheit verband, erkrankten, übrigens in einigen Tagen wiederhergestellt wurden. Mosler schliesst aus einer Reihe von Untersuchungen, die er zum Theil in Gemeinschaft mit Prof. H. Hoffmann in Giessen und Prof. Fürstenberg in Eldena anstellte, dass bei dieser Affection Pilze und Vibrionen nur in sofern eine Rolle spielen, als sie nach den Untersuchungen von Erdmann (Journal f. pract. Chemie. XCIX, 7. S. 385) Proteinstoffe in Anilinfarbstoffe umwandeln können, und dass ein solcher Farbestoff (Triphenylrosanilin?) durch den gewöhnlichen Milchpilz (vgl. Jahresb. für 1866 S. 465) in der Milch kranker (an leichter Gastritis leidender) Kühe, wo in Folge des mangelhaft bereiteten Chylus und modificirter Albuminose des Bluts das Caseïn eine Veränderung seiner Zusammensetzung erleidet, gebildet wird, der dann als solcher Intoxication bedingen kann. Nach Hoffmann ist der Hesslingsche Milchpilz nichts anderes als Penicillium glaucum, der Farbstoff, dem Indigo in seinen Reactionen ähnlich, keinesweges an den Pilz gebunden,

sondern gelöst, selbst dreifache Lagen Filtrirpapier durchdringend und auf gesunde Milch in kleinen Mengen übertragen (mit oder ohne Pilze? Ref.) contagiös wirkend. Dass solche Milch intensiver reizend auf den Darmcanal von Kaninchen wirkt als gewöhnliche saure Milch, stellte Mosler experimentell fest, doch bedingte auch letztere Diarrhoe (wie so häufig alle abnorme Nahrung bei diesen so leicht an Durchfällen leidenden Thieren? Ref.), ebenso Hefepilze, die selbst zu 1 Quart bei Hunden keine Erscheinungen von Seiten des Tractus hatten. Es bestätigt die Arbeit von Mosler die von Th. Husemann längst vertretene Anschauung (Handbuch der Toxikologie p. 357), dass bei den sog. Intoxicationen mit Schimmelpilzen die chemischen Veränderungen der Nahrungsmittel bisher viel zu wenig gewürdigt sind.

Fäulnissgift. — Im Jahresberichte für 1866 S. 458—465 sind die Arbeiten von Hemmer und Schweninger ausführlich besprochen, welche Anhaltspunkte für die Existenz eines putriden Giftes, wie solches früher von Panum vermuthet war, geben, wenn auch nur Hemmer in seinen Schlussfolgerungen ausdrücklich ein Venenum putridum als Ursache der sog. putriden Infection statuirt, welches er als einen in Umsetzung begriffenen Eiweisskörper betrachtet und als fix, in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser löslich und in verschwindend kleinen Mengen toxisch bezeichnet. Dr. Bergmann in Dorpat hat die Frage von Neuem aufgenommen und, nachdem er zunächst die Anregung zu den im Literatur-Verzeichnisse des vorigen Jahres erwähnten Dissertationen von W. von Raison und E. Weidenbaum gegeben, dann besonders in Verein mit Prof. Dragendorff die chemische Natur des Giftes zu studiren sich bemüht, worüber in der Dissertation von Schmitz (Lit. Verz. No. 93) und in einer eignen Arbeit von Bergmann (Lit. Verz. No. 94) Mittheilung gemacht wurde. Indem wir auf die Details der letztgenannten Schrift die Leser verweisen müssen, bemerken wir nur, dass die glücklichen Resultate, zu denen Bergmann und Dragendorff kamen, so dass sie zu einem fast völlig reinen, nur noch vom Leucin nicht ganz befreiten putriden Gifte gelangten, besonders der Wahl eines von Eiweiss leicht zu befreienden Fäulnissmaterials, der *faulenden* Hefe nämlich, bei dessen Benutzung Dragendorff auch constatirte, dass das von Reinsch in faulender Hefe aufgefundene *Chenopodin* nichts anderes als Leucin sei, und der Anwendung der Dialyse verdankten. Als völlig feststehend kann durch die Bergmann'sche Arbeit angesehen werden:

1) Dass die Wirkung faulender organischer Substanzen nicht durch die Aufnahme niederer thierischer oder pflanzlicher Organismen bedingt ist, da die Wirkung erzielt wird durch Lösungen, die 90 und 94procentiger, also fast absoluter Alkohol besorgt hat, durch Lösungen in Aetheralkohol u. s. w., aus denen mehrfach sehr voluminöse Niederschläge, welche Pilze und andere Wesen einschliessen und mit sich zu Boden reissen müssen, gefällt sind und die vor der Anwendung selbst 20mal filtirt sind, Lösungen end-

lich, die 1—2 Stunden nach längerer (8stündiger) Erhitzung auf 100^{c} Hunden beigebracht werden; 2) dass die deletere Wirkung der Fäulnissproducte nicht an die moleculären Bestandtheile der betreffenden Flüssigkeiten gebunden ist und Flüssigkeiten — Lösungen — Träger des Giftes sind; 3) dass die gedachte Wirkung nicht von innern Bewegungszuständen der sich zersetzenden Albuminate abhängt, sondern hervorgerufen wird durch ein bei dem Fäulnissprocesse stickstoffhaltiger Körper gebildetes Gift im Sinne Panums; 4) dass dieses Gift nicht flüchtig, aber diffusibel ist; 5) dass es aus albuminfreien und sogar auch albuminarmen Flüssigkeiten in alkoholische Lösung übergeht und 6) dass dasselbe kein Proteïnkörper ist. Salpetersäure färbt dasselbe anscheinend in völlig eiweissfreien Lösungen orangegelb.

Ueber weitere Verhältnisse des putriden Giftes werden wir nach dem Erscheinen der weiteren Abtheilung der Bergmannschen Arbeit im folgenden Jahrgange referiren.

Vergiftung durch Schwartenmagen. — Kussmaul bringt (Deutsches Archiv f. klin. Med. Bd. 4. H. 5 u. 6. p. 455) eine interessante Mittheilung über eine 70 Personen betreffende Vergiftung durch Schwartenmagen in Lahr (Grossherzogthum Baden), zu dem gesundes Schweinefleisch und das Fleisch einer schon mehrere Wochen hindurch an Bluthamen und Appetitlosigkeit leidenden Kuh benutzt war. Hervorzuheben ist, dass das Fleisch derselben in jeder andern Form von vielen Personen ohne Schaden genossen wurde und nur bei sehr wenigen leichtes Unwohlsein, wie Durchfälle, Erbrechen und Mattigkeit hervorbrachte; der Genuss des Schweinefleisches verursachte bei Niemandem eine Erkrankung. Schon innerhalb 24 Stunden, bisweilen nach 4—6 Std., traten die Symptome ein, welche bei den leicht Erkrankten in Uebelkeit, Brechreiz, Würgen, Erbrechen von Speisen, sauren Massen und Galle, Leibweh bis zum heftigsten Kolikschmerz, Durchfall, Fieber, Durst, Kopfweh, Schwindel, Schlaflosigkeit und grosser Schwäche bestanden, die 8—14 Tage anhielten und noch weitere 14 Tage dauernde Schwäche zurückliessen. Bei den schwer Erkrankten zeigten sich auch Betäubung, Delirium, Zuckungen und andere an Typhus erinnernde Erscheinungen, ferner Pupillenerweiterung mit verminderter Erregbarkeit der Iris gegen Lichtreiz, verringerte Urinsecretion und in einzelnen Fällen Wadenkrämpfe. Bei einem Kinde trat der Tod nach 2 Tagen, bei 3 Erwachsenen nach 9, 12 und 14 Tagen ein, bei den andern Pat. erfolgte die Genesung nach 3—4 Wochen. Die bei 2 Personen vorgenommene Untersuchung post mortem zeigte starke Affectionen besonders der Magen- und Darmschleimhaut. In dem 1. Falle war bei Verkleinerung der Milz starke Aufblähung des Magens und Lockerung der unter dem zähen Schleim stellenweise stark gerötheten Magenschleimhaut vorhanden. Die Darmschleimhaut erschien an einigen Stellen blass und intact, an andern geröthet und gelockert und mit zahlreichen Geschwürchen, besonders im Anfange des Blinddarms, besetzt; die Mesenterialdrüsen waren geschwollen und weissgrau

infiltrirt. Die 2. Sectin ergab geringe Milzanschwellung, Katarrh des ganzen Tractus, stark injicirte Mucosa, Erosionen, Schwellung der Follikel und flüssig schleimigen Darminhalt. Bei Hunden und Katzen wirkte der Schwartenmagen nicht giftig.

Wurstgift. — Hedinger jun. (Würtemb. med. Correspond.-Bl. No. 21) berichtet 2 Fälle von Vergiftung durch Leberwurst, die aus einem Metzgerladen gekauft und von saurem Geruch und Geschmack gewesen war. Die Erscheinungen bestanden anfangs in sehr starken kolikartigen Bauchschmerzen, Uebelkeit und Erbrechen, später in Sehlingbeschwerden, Kopfschmerzen, Mydriasis mit Schmerz in den Augen, Strangurie, welche in dem schwersten Falle 8, in den leichteren 3 Tage anhielten. Auffallend ist das Eintreten der Krankheit im December bei ziemlich strenger Kälte, wo die Zersetzung der Wurst kaum erklärlich sein würde, wenn es sich nicht um bereits länger aufbewahrte alte Wurst handelte. Der Umstand, dass Amseln und Staare, an welche die Wurst theilweise verfüttert wurde, danach in keiner Weise erkrankten, harmonirt mit den früheren Angaben von Schlossberger über die Immunität verschiedener Thiere gegen das Wurstgift.

Käsegift. — Das Journ. de Chim. méd. Août. p. 379 berichtet nach Schweizer Journalen über die Vergiftung mehrerer Familien in Bure in der Schweiz, welche nacheinander von demselben Käse, der als Sairai-Käse bezeichnet wird, assen, wobei der Umstand bemerkenswerth erscheint, dass je älter der Käse wurde, um so stärker die Giftigkeit hervortrat, so dass in der letzterkrankten Familie in einem Falle auch der Tod erfolgte. Genauere Details fehlen leider, doch ist bemerkt, dass an eine Kupfervergiftung nicht im Entferntesten zu denken ist.

Milchsäure. — Goltz (Litverz. No. 92) hat Versuche über die Milchsäure auf den thierischen Organismus angestellt. Defibrinirtes Blut mit wenigen Tropfen concentrirter Milchsäure versetzt, ging sofort von Roth in Braunroth, zuletzt in Schwarz über, wurde syrupsdick und liess unter dem Mikroskope keine Blutkörperchen mehr constatiren. Unter dem Mikroskop mit einem Tropfen Milchsäure versetzte Blutkörperchen erblassten. Versuche an Kaninchen, denen verschiedene Quantitäten Milchsäure mit der gleichen oder einer geringern Quantität Wasser in den Magen gebracht wurde, zeigten, dass dieselbe auf Leber, Nieren und Herzmuskeln verfettend wirkt, was jedoch in den meisten Fällen nur mikroskopisch nachzuweisen ist und womit sich nur unbedeutende Albuminurie und nur ausnahmsweise Auftreten von Faserstoffcylindern im Blute verband. Als constant zeigte sich nach mehreren Stunden eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur und der Pulsfrequenz, welche indessen von nicht sehr langer Dauer ist. Gallenpigment konnte im Urin niemals nachgewiesen werden. Die Magenschleimhaut war aufgequollen, mit Ecchymosen durchsetzt, leicht abstreifbar, bisweilen kam es zu Blutung, bisweilen zur Bildung vollständiger Geschwüre, die bis zur Muskelschicht reichten. Der Urin war meist sauer, in Folge der Nahrungsenthaltung, und enthielt

ziemlich constant Zucker (in einem Falle bis zu 5 Proc.), welcher in verschiedenen Zeiten (von ½—2½ Std.) auftritt und nicht durch kleinere oder durch schnelltödtliche grosse Dosen bewirkt wird, sondern durch grössere Gaben, welche längere Zeit auf den Organismus einwirken konnten. Nach grösseren Dosen konnte die Milchsäure im Harn constant nachgewiesen werden, dagegen fand sie sich nicht nach kleineren Gaben. Bei Einspritzung in die Jugularis äusserten verdünnte Lösungen (etwa 10 Proc.) keine Wirkung auf das Herz, bei concentrirten trat der Tod sofort oder nach einigen Minuten ein, ohne dass die Veränderungen der Herzaction zu beobachten möglich waren. Subcutane Injection führte weitgehende Erweichungen der Haut herbei, die für sich den Tod bewirkten, doch beobachtete Goltz in einem Falle bedeutendes Sinken der Temperatur und des Pulses, das auch durch Durchschneiden der Vagi nicht beseitigt wurde. Auch Versuche an Fröschen lassen eine reizende Einwirkung der Milchsäure auf den Vagus erkennen. Auf der äusseren Haut nahm Goltz bei sich selbst in Folge halbstündlicher Application concentrirter Milchsäure, Abhebung der Epidermis unter geringer Entzündungsröthe und Exsudation wahr.

c. Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Magnesium zur Auffindung der Metalle.* — Roussin (Journ. de Pharm. et de Chim. 1867. Arch. d. Pharm. (2) 134. 83.) empfiehlt das *Magnesium zur Auffindung giftiger Metalle* bei forensischen Untersuchungen. Das Magnesium präcipitirt die Metalle: Kobalt, Nickel, Eisen, Zink, Mangan, Chrom, Silber, Gold, Platin, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Blei, Cadmium und Thallium aus ihren schwach angesäuerten Salzlösungen im metallischen Zustande, während Arsen und Antimon aus ihren sauren Lösungen dadurch nicht gefällt, sondern als Wasserstoffverbindungen verflüchtigt werden. Auf diese Thatsachen gestützt stellt nun Roussin für toxicologische Metalluntersuchungen das folgende Verfahren auf:

Die nach Zerstörung der organischen Substanzen mittelst Schwefelsäure, Chlor oder Königswasser resultirenden sauren Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz concentrirt. Der Rückstand wird auf 125° erhitzt, dann in möglichst wenig destillirtem Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt. Hierauf bringt man in einem kleinen Marsh'schen Apparat mit Hülfe von einigen Grammen bandförmigen Magnesiums und etwas mit $^1/_{30}$ reiner Schwefelsäure versetztem Wasser eine Entwicklung von Wasserstoff in Gang, der in der bekannten Weise auf Arsen und Antimon geprüft wird. Erweist sich das Gas als rein, so fügt man iu kleinen Portionen die aus den verdächtigen Massen erhaltene Flüssigkeit nach und nach hinzu, und beobachtet, ob Spiegel oder Flecken von Arsen, resp. Antimon entstehen. Ist irgend ein anderes der oben genannten Metalle vorhanden, so findet

sich dieses jetzt in flockiger, pulvriger oder schwammiger Form entweder auf dem Boden des Entwicklungsgefässes oder auch wohl auf der Oberfläche der Magnesiumstreifen ausgeschieden. Um eine vollständige Präcipitation zu erhalten, ist es indess nothwendig, den Versuch so lange fortzusetzen, bis bei stets sauer erhaltener Reaction der Flüssigkeit und fortgesetztem Magnesiumzusatz dieses beim Einbringen in die Flüssigkeit nichts mehr von seinem Metallglanze verliert. Der Inhalt des Entwicklungsgefässes wird nun auf ein Filtrum gebracht, der aus Flocken, Pulver oder Metallschwamm und corrodirtem Magnesium bestehende Rückstand so lange ausgewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirt, und endlich nach den Regeln der analytischen Chemie weiter untersucht.

Gegen den seinem Verfahren etwa zu machenden Einwurf, dass siliciumhaltiges Magnesium unter den angegebenen Umständen Siliciumwasserstoff entwickelt, der, da er in Glühhitze unter Abscheidung eines dunkelbraunen Präcipitats zersetzt wird, zu einer Verwechslung mit Arsen- oder Antimonwasserstoff Veranlassung geben könnte, bemerkt Roussin, dass das von ihm benutzte fabrikmässig bereitete Magnesium niemals im Marsh'schen Apparate weder Niederschläge noch Ringe im Glührohr lieferte, dass aber ausserdem Siliciumabsätze durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure, Königswasser und wässrigem unterchlorigsaurem Natron sich mit Leichtigkeit von Arsen- und Antimonabsätzen unterscheiden lassen.

2) *Zur Sublimation der Alkaloide und anderer Gifte als Verfahren ihrer Ausmittlung.* — Ueber *Mikro-Sublimation*, welchen Ausdruck für die im vorigen Jahresberichte besprochene Methode zum Nachweis von Giften nach Guy und Helwig wir adoptiren, hat Waddington (Pharm. Journ. March. p. 551) auf dem Meeting der Pharmaceutical Society einen ausführlichen Vortrag gehalten, dem wir dasjenige, was für das Verfahren im Allgemeinen von Wichtigkeit ist und sich auf Gifte besonders bezieht, entnehmen:

Waddington hebt hervor, dass die gewöhnliche Angabe, eine Substanz sei nur theilweise sublimirbar, irrig sei, indem, was für den Theil gelte, auch für das Ganze gültig sei und die Decomposition in gefärbte Materien einzig von der Erhöhung der Temperatur abhängig ist, die in einzelnen Fällen den Sublimationspunkt nur um 1—2 Grad zu übersteigen braucht, um schon zersetzend zu wirken, wie beim Papaverin. Ebenso ist die Angabe, dass einzelne Alkaloide in runden Körnchen sublimiren, zu beseitigen, da diese Form allen organischen Sublimaten eigenthümlich ist und bei vorsichtigem Fortsetzen des Verfahrens schwindet, indem sie Krystallsublimaten Platz macht.

Nach Waddington's Verfahren können typische Krystalle von Quantitäten, die nicht $^1/_{20}$ Gr. überschreiten, erhalten werden; die besten Krystalle entstehen dabei, je geringer die zu sublimirende Menge ist. Das zu sublimirende Object befindet sich auf einer Glasplatte, die auf einem Eisenblech ruht, das mit der Spiritusflamme erwärmt wird; das Sublimat wird ebenfalls auf dickem

Glase aufgefangen, weil dünne Gläser zu rasch abkühlen und im Allgemeinen bessere Sublimate auf heissen Platten als auf kalten sich erzielen lassen, besonders von arseniger Säure. In einzelnen Fällen ist es zweckmässig, die zu sublimirende Subsranz mit gepulvertem Glas zu mengen, in allen die Spiritusflamme etwas seitlich davon zu halten und die zur Aufnahme des Sublimats bestimmte Glasplatte vor dem Auflegen etwas zu erwärmen. Auffallend ist es, dass einzelne Stoffe sich anfangs in krummen Linien, ohne Krystallbildung zu zeigen, ansetzen, was nicht etwa mit einer Beschaffenheit des Glases zusammenhängt, so besonders das Morphium. Viele Substanzen geben auch zwei Sublimate, ausser den regulären krystallinischen noch dünnen Krystallblättchen, die oft das Sehfeld ganz dunkel machen, dem Glase nicht anliegen, sondern nur mit einer einzigen Ecke anhaften. Von anorganischen Substanzen thut dies besonders das Quecksilberjodid. Zur Erhaltung grösserer Quantitäten Sublimate wird das Mizchen mit Glaspulver und das Sublimiren an ein dünnes Uhrglas empfohlen.

Strychnin sublimirt nach Waddington wenige Grade vor dem Hitzgrade, wo es seine Farbe ändert und sich zersetzt, weshalb das Sublimat manchmal schwach gefärbt erscheint; die Decomposition ist mit dem Auftreten eines Asphaltgeruches begleitet.

Pikrotoxin sublimirt nur schwierig, häufig erst nach 6stündigem Erhitzen, krystallinisch; es darf nicht mit Glaspulver gemischt werden. Sämmtliche China- und Opiumalkaloide, Atropin, Daturin, Piperin, Cumarin, Santonin, sind sublimationsfähig.

Guy (Pharm. Journ. Febr. p. 870) erweiterte das Verfahren zur Mikrosublimation dahin, dass er das Object auf einer Kupferplatte, deren Centrum eine Vertiefung hat, in welche die Kugel eines zweckdienlich befestigten Thermometers passt, zwischen Centrum und Peripherie in der bereits im vorjährigen Berichte angegebenen Weise bringt und die Flamme der Spirituslampe auf die Mitte zwischen Thermometerkugel und Object einwirken lässt, und sowohl Schmelzpunkt als Sublimationspunkt bestimmt.

In Bezug auf das Verhalten der einzelnen Gifte beim Subliminiren unterscheidet Guy 3 verschiedene Gruppen:

a) Sublimirende Gifte ohne vorherige Aenderung der Form oder Farbe und ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Hierher gehören *Sublimat*, *Calomel*, *arsenige Säure* und *Cantharidin*. Der Sublimationspunkt ist für:

Sublimat	gegen	90° C.
Cantharidin	„	109° C.
Calomel	„	116° C.
Arsen. Säure	gegen	138° C.

Guy hat hiernach den Sublimationspunkt für arsenige Säure weit niedriger gefunden, als er gewöhnlich angegeben wird; es lassen sich nah ihm sogar recht grosse Krystalle aus dem Sandbade bei 150° erhalten. Von nicht giftigen Substanzen liefert Salmiak ganz aus Würfeln bestehende Sublimate, welcher den weniger cha-

racteristischen Sublimaten arseniger Säure gleichen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech erepitirt der Salmiak vor dem Sublimiren.

b) Gifte, welche zuerst sublimiren, dann schmelzen und hierauf weiter sublimiren. Dies sind: *Oxalsäure*, *Morphium* und *Strychnin*. Oxalsäure hinterlässt keinen Rückstand; bei Strychnin und Morphin, welche während des Schmelzens dunkler werden, hinterbleibt eine deutliche Lage Kohle. Es fällt bei

Oxalsäure	der	Sublimationspunkt	auf circa	83° C.,
	"	Schmelzpunkt	auf circa	183° C.
Strychnin	"	Sublimationspunkt	auf circa	174° C.,
	"	Schmelzpunkt	auf circa	222° C.
Morphium	"	Sublimationspunkt	auf circa	166° C.,
	"	Schmelzpunkt	auf circa	141° C.

c) Gifte, welche zuerst schmelzen, dann die Farbe ändern und schliesslich sublimiren. Hierher gehören alle übrigen giftigen Alkaloide und Glycoside, die alle, wie Strychnin und Morphium, Kohlenrückstand hinterlassen. Es ist bei

Aconitin	der	Schmelzpunkt	circa	60°
Atropin	„	„	„	65°
Delphinin	„	„	„	65°
Veratrin	„	„	„	93°
Brucin	„	„	„	115°
Digitalin	„	„	„	155°
Pikrotoxin	„	„	„	160°
Solanin	„	„	„	215°
Aconitin	der	Sublimationsp.	„	205°
Atropin	„	„	„	138°
Delphinin	„	„	„	149°
Veratrin	„	„	„	182°
Brucin	„	„	„	205°
Digitalin	„	„	„	155°
Pikrotoxin	„	„	„	160°
Solanin	„	„	„	215°
Meconin	der	Schmelzpunkt	„	48°
Narceïn	„	„	„	76°
Paramorphin		„	„	98°
Papaverin	„	„	„	98°
Codeïn	„	„	„	105°
Narcotin	„	„	„	115°
Cryptopin	„	„	„	176°
Meconin	der	Sublimationsp.	„	82°
Narceïn	„	„	„	221°
Paramorphin		„	„	160°
Papaverin	„	„	„	155°
Codeïn	„	„	„	105°
Narcotin	„	„	„	155°
Cryptopin	„	„	„	177°

Fast alle diese Alkaloide geben, wie Strychnin und Morphium, Veranlassung zu eigenthümlichen Gerüchen (Strychnin riecht eigen-

thümlich angenehm, Morphin und Atropin wie verbrannte Massen, Brucin wie verbranntes Horn, Aconitin riecht unangenehm, Veratrin hat einen Mäusegeruch und reizt die Nase, Digitalin riecht wie der Fingerhut, Solanin wie Bratäpfel).

Ausser diesen Giften untersuchte Guy noch hinsichtlich des Sublimirens *oxalsaures* uad *saures oxalsaures Ammoniak*, die beide bei circa 138° sich verflüchtigen, ersteres vollständig, letzteres mit Rücklassung weisser Asche; *Camphor*, welcher bei 65° sublimirt, *Antimonoxyd*, das langsam und spärlich bei 232° sublimirt, *Quecksilbercyanid*, das bei 160° zu sublimiren beginnt, *Tartarus stibiatus*, welcher bei 188° decrepitirt, bei 232° langsam und spärlich sublimirt und bei 288° verkohlt, *Schwefel*, der bei 82° schmilzt und sublimirt, darauf die flüchtigen Metalle, bei denen er den Sublimationspunkt bestimmte für

Arsenik	auf 110°	Cadmium	auf 248°
Selen	„ 177°	Tellur	„ 260°.

3) *Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung giftiger Substanzen.* Alexander Crum Brown und Thomas Fraser in Edinburgh (Journ. of Anat. and Physiol. 2. p. 224. Pharm. Journ. and Transact. May. p. 513) haben hierüber eine schöne Studie geliefert, indem sie die Methylderivate verschiedener Alkaloide mit diesen hinsichtlich ihrer Wirkung verglichen, wobei sich als interessantes Resultat herausstellte, dass durch die Addition von Methyl zu den Elementen der betreffenden Basen eine sehr bedeutende Abschwächung der Wirkung stattfindet und dass die Methylderivate von solchen Alkaloiden, welche nach Art des Strychnins heftige Krämpfe erregen, sämmtlich nach Art des Curare lähmend auf die Endigungen der peripherischen Nerven wirken, was die Verfasser bei allen von ihnen untersuchten Körpern nur bei dem Methylnicotin nicht constatirten, das weder die Nervenstämme noch deren Endigungen beeinflusste. Da auch die Aethylderivate sich nach nicht näher mitgetheilten Versuchen den Methylderivaten analog verhalten, so dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass die einfache Addition in einer Nitrilbase die Wirkung abschwächt und dass bei Nitrilbasen von der Wirkung des Strychnins die entsprechenden Ammoniumbasen diejenige des Curarin besitzen. Von den Versuchen Brown's und Fraser's, bei welchen die Jodverbindung und das in vielen Fällen löslichere und daher stärker wirkende schwefelsaure Salz der Methylbase in Anwendung gezogen wurden, geben wir die auf die bei subcutaner Application bei grossen Kaninchen erfolglosen, toxischen und tödtlichen Dosen bezüglichen Resultate in tabellarischer Uebersicht:

	Es blieb ohne Wirkung	Dosis toxica	Dosis lethalis.
Methylstrychninjodür	12 Gran	15 Gran	20 Gran
Methystrychninsulfat	1/2 Gran	8/10 Gran	1 Gran
Strychnin	—	—	1/20 Gran
Methylbrucinjodür (leicht löslich)	10 Gran	15 Gran	18 Gran

Methylbrucinsulfat	1 Gran	2 Gran	$2^1/_2$ Gran
Brucin	—	—	$^1/_5$ Gran
Methylcodeïnjodür u. Sulfat	5 Gran	15 Gran	—
Methylthebaïnjodür	6 Gran	8 Gran	10 Gran
Thebaïn	—	—	$^1/_5$ Gran
Methylmorphinjodür	20 Gran	—	—
Methylmorphinsulfat	—	8 Gran	10 Gran
Morphin	—	—	8 Gran
Methylnicotinjodür u. Sulfat	5 Gran	10 Gran	15 Gran
Nicotin	—	—	$^1/_{10}$ Gran

Mit Curare theilen die Methylderivate auch die Eigenschaft, dass vom Magen aus viel grössere Dosen unwirksam bleiben, so Methylstrychninjodür zu 30, das Sulfat zu 20 Gran, Methylbrucinjodür zu 30 Gran, das Sulfat zu 20 Gran, Methylcodeïnjodür zu 30 Gran. Methylmorphinjodür wirkte zu 1 Gran beim Menschen nicht hypnotisch.

Wie Crum Brown und Fraser von verschiedenen Alkaloiden des Pflanzenreiches gezeigt haben, dass durch Addition eines organischen Radikals (Methyl, Amyl, Aethyl) eine veränderte Wirkung erzeugt wird, ein Mal eine geringere, abgeschwächte, dann aber auch in manchen Fällen eine veränderte, indem die methylirten Alkaloide lähmend wirken, wenn auch das primäre Alkaloid, z. B. Strychnin, Thebaïn, Krämpfe hervorrief, so haben Jolyet und Cahours (Comptes rendus de l'Acad. T. LVI. No. 22. p. 1131) nachgewiesen, dass auch die Substitution eines solchen Radikals in *Anilin* eine ähnliche Wirkungsdifferenz herbeiführt. Während Anilin-Excitation der Nervencentren und klonische Krämpfe bedingt, rufen Methylanilin, Aethylanilin und Amylanilin Verlust der Bewegung und Tod durch Aufhebung der Respiration hervor.

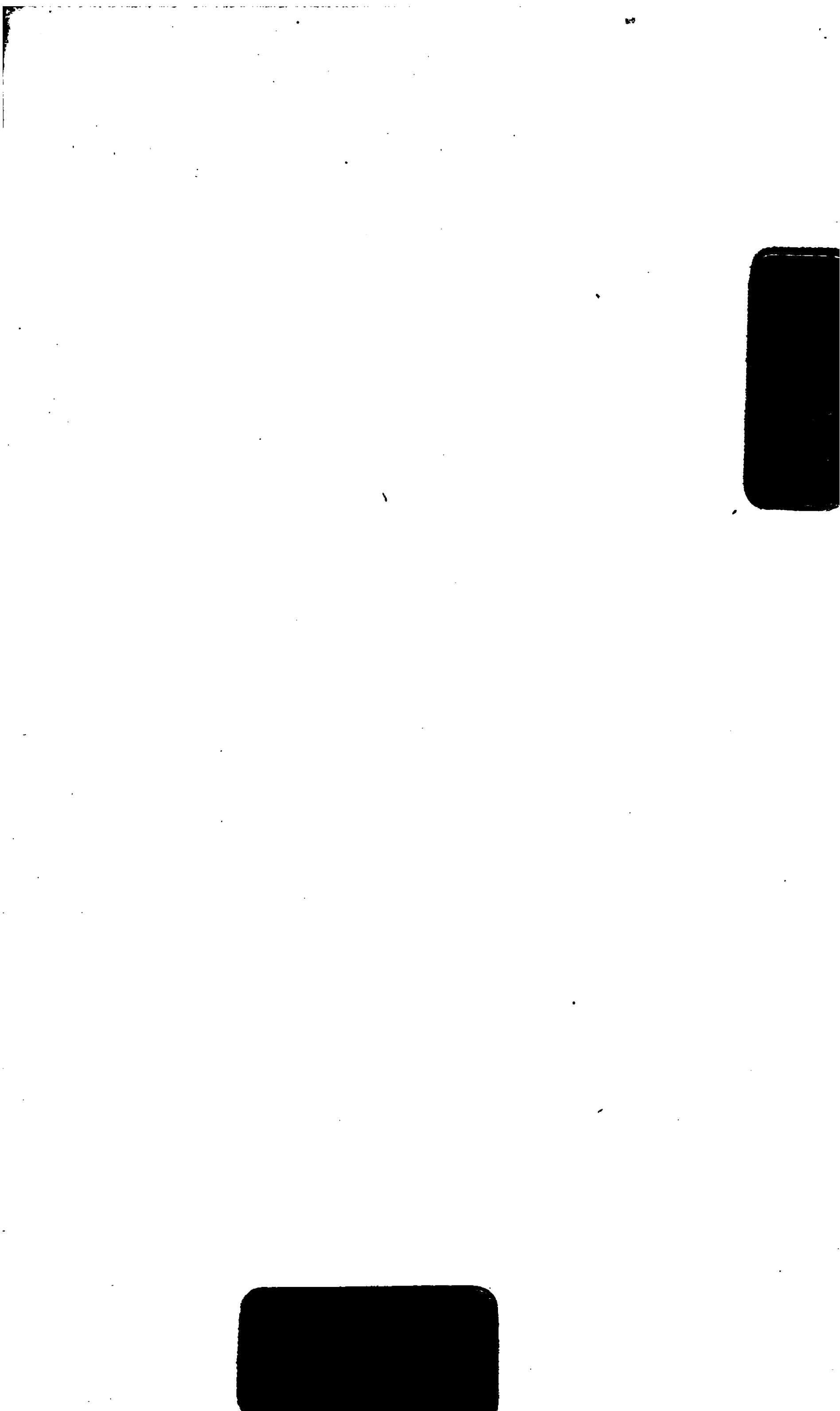
4) *Zur Elimination von Giften.* — Quincke's Versuche über die *Ausscheidung von Arzneistoffen durch die Darmschleimhaut* (Reich. Arch. f. Anat. 2. p. 250) zeigen, dass Jod nach subcutaner Injection von Jodkalium oder Jodnatrium sich schon nach $1^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunden, nach innerlicher Darreichung in $2^1/_2$ Stunden im Safte isolirter Darmparthieen nachweisen lässt, dass Rhodan bei innerlicher Darreichung von 2 Grm. nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden in den Darmsaft übergeht und noch bis zum folgenden Tage mit demselben ausgeschieden wird, dass Lithium ausserordentlich schnell nach kleinen Dosen darin auftritt und rasch wieder verschwindet und dass durch Terpenthinöl der Darmsaft den Geruch annimmt, welchen der Urin danach bekommt, während dagegen Ferrocyanverbindungen, Eisen, Arsen und Borsäure im Darmsafte nicht constatirt werden konnten.

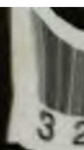
Druckfehler: S. 13 Zeile 20 von unten lies radial anstatt radical.
S. 77 „ 4 „ „ lies Wurzeln „ Rinden.

I. Namen-Register.

II. Sach-Register.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.






075 230